UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 168 | Februar 1960 | Heft 2

INHALT

K. Ueberreiter (Berlin-Dahlem), Ernst Jenckel † 97

Originalarbeiten

From the National Institute for Research in Dairying, University of Reading (Great Britain)

Scott Blair, G. W. and *J. Burnett*, Preliminary Experiments on the Rheology of Bovine Blood-Clot (with 4 figures) 98

From the Medical Research Laboratories, Charing Cross Hospital, London, and the National Institute for Research in Dairying, Reading (Great Britain)

Copley, A. L., G. W. Scott Blair, F. A. Glover and *R. S. Thorley*, Capillary Flow and Wall Adherence of Bovine Blood, Plasma and Serum in Contact with Glass and Fibrin Surfaces (with 7 figures and 3 tables) 101

From the C.S.I.R.O. Wool Research Laboratories, Division of Textile Physics, Ryde (New South Wales)

Feughelman, M. and *A. R. Haly*, The Mechanical Properties of Wool Keratin and its Molecular Configuration (with 7 figures in 14 details and 1 table) 107

Aus dem Laboratory of High Polymer, Tokyo Institute of Technology, Tokyo (Japan)

Kanamaru, Kisou, Wasseraufnahme in ihrer Beziehung zur zeitlichen Erniedrigung des ζ-Potentials von Fasern in Wasser (mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle) 115

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Yūjirō Takada and *Motowo Takayanagi*, Studies on Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol (with 10 figures and 2 tables) 121

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, Mitzuyoshi Yamamoto and *Motowo Takayanagi*, Studies on Dielectric Properties of Polyvinylidene Chloride (with 7 figures) 124

Aus dem Forschungslabor Momotani-Juntenkan, Ichioka, Osaka (Japan)

Saito, Shuji, Die Adsorptionskomplexe von Polymeren mit oberflächenaktiven Substanzen (IV) (mit 4 Abbildungen) 128

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 94 Abbildungen in 107 Einzeldarstellungen und 18 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Amagasaki (Japan)

Nakagawa, T. and *K. Tori*, Solubilization of Long Chain Alkyl Compounds by a Non-Ionic Surfactant, and Clouding Formation Observed in such Systems (with 14 figures in 17 details and 5 tables) 132

From the Institute "Rudjer Bošković" and Faculty of Sciences, Department of Physical Chemistry, The University of Zagreb (Yogoslavia)

Herak, M. J. and *M. Mirnik*, Determination of the Ion Adsorption by the Radioactive Tracer Technique. II. Nd-Ion Adsorption and Coagulation of AgI (with 5 figures in 6 details) . . . 139

From the Laboratory of Physical Chemistry, University of Zagreb, Croatia (Yugoslavia) and Clarkson College, Potsdam, New York (USA)

Schulz, K. F. and *E. Matijević*, Coagulation of Silver Halide Sols by Thorium Nitrate in the Presence of Potassium Nitrate and Potassium Sulfate (with 9 figures) 143

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Skulikidis, Th. und *M. Vasilopoulos*, Beitrag zum Mechanismus der Sorption von Molekularkolloiden an festen Stoffen. II. Sorption Methylenblau von Alumina nach Brockmann (mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen) 150

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Skulikidis, Th., G. Paraskevopoulos und *D. Argyriou*, Beitrag zur Kinetik der anodischen Oxydation von Aluminium (mit 10 Abbildungen und 4 Tabellen) 154

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut und dem Forschungslaboratorium der Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt

Johnsen, U. und *K. Tessmar*, Hochaufgelöste Kernresonanzspektren von eutaktischen Polymethylmethacrylaten (mit 1 Abbildung in 3 Einzeldarstellungen) 160

Tagungsberichte

Sata, Naoyasu (Osaka, Japan), Bericht über die XIV. Japanische Kolloid-Tagung vom 18. bis 20. 10. 1959 in Hiroshima 162

Buchbesprechungen 163

Zur Besprechung eingegangene Bücher 166

Referate 167

Biochemie und Technologie der Hefe

Von Dr.-Ing. habil. Emil Bergander, Berlin

X, 190 Seiten
mit 15 Abbildungen
1959
Lw. DM 13,25

(Technische Fortschrittsberichte Band 59)

Aus dem Inhalt:

Die Hefe als Träger der alkoholischen Gärung – Gestalt und Aufbau der Hefezelle – Die Biokatalysatoren der Hefezelle – Die Lebensäußerungen der Hefezelle – Der Einfluß biochemischer Faktoren auf die Technologie der Hefefabrikation – Einige spezielle Probleme der Backhefefabrikation.

Im biochemischen Teil des Buches sind die mit der Thematik der Arbeit verbundenen, überaus verstreut in der Literatur veröffentlichten Forschungsergebnisse der letzten etwa 30 Jahre zusammengefaßt. Großer Wert wurde darauf gelegt, die Dinge möglichst praxisbezogen darzustellen. Besonders bedeutungsvoll sind für Betriebstechnologen, -biologen, -chemiker und ebenso für Studierende die heutigen Ansichten über die Beziehungen zwischen Gärung und Atmung der Hefezelle.

Der technologische Teil ist keine „Rezeptsammlung" von Hefeproduktionsverfahren. Seine Hauptaufgabe ist vielmehr, Sinn und Verständnis für zweckmäßige technologische Maßnahmen zu wecken und zu fördern.

Auch in der Bundesrepublik und in West-Berlin besteht für jede Buchhandlung die Möglichkeit, das Werk zu bestellen.

VERLAG THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 168 | Februar 1960 | Heft 2

Ernst Jenckel †

An den Folgen einer Embolie starb Ernst Jenckel *unerwartet im 58. Lebensjahr. Wenn ich ihm als sein Schüler hier einige Worte des Gedenkens widmen darf, so fällt es mir schwer, daran zu glauben, daß er, dessen lebensfrohe Unermüdlichkeit ich stets bewunderte, nicht mehr unter uns weilt.*

E. Jenckel *wurde 1902 in Berlin als Sohn eines Chemikers geboren. Er studierte Chemie in Göttingen und München und promovierte bei* Tammann *in Göttingen mit einer elektrochemischen Arbeit. Er wurde dann Assistent bei* Tammann *und* Eucken *und widmete sich dem Studium der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Gläsern, die von nun an sein ganz besonderes Interesse einnahmen. In den Jahren 1931–1935 war er planmäßiger Assistent in Münster und habilitierte sich bei* Schenk.

Im Jahre 1935 nahm er eine Stelle als Abteilungsleiter im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem an. Während er noch einige Arbeiten über die Löslichkeit und Kristallisation in metallischen Systemen anfertigen ließ, begann er eine Arbeit über die Einfriertemperatur und Schmelzviskosität von Polystyrolen. Jenckel *wollte diese Stoffe, deren thermisches und mechanisches Verhalten im „Glaszustand" von* Tammann *als abnorm bezeichnet wurde, einmal gründlicher untersuchen. Die wohlwollende Aufnahme der Arbeit durch* Tammann *bedeutete ihm sehr viel, weil er der Persönlichkeit und Leistung* Tammans *stets eine besondere Verehrung und Bewunderung gezollt hatte. Er ging nun mit dem ihm eigenen Schwung und Temperament weiter an die Erforschung der Hochpolymeren.*

Im Jahre 1941 wurde er zunächst als Extraordinarius und Direktor, ab 1951 als Ordinarius an das Institut für theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen berufen. Er baute die Forschung auf dem Gebiet der physikalischen Chemie der Hochpolymeren auf breiter Grundlage auf. Zu der Fortsetzung der Arbeiten über den glasigen und kristallinen Zustand kamen jetzt noch die Zuwendung zu den Lösungen der Hochpolymeren und das Studium ihrer Eigenschaften wie Viskosität, Dampfdruck, osmotischer Druck, Lösungswärmen, Entmischung, Quellung usw. Sogar kinetische Arbeiten und die Erforschung der Silikose standen auf seinem Arbeitsprogramm.

Dieses an sich sehr große Arbeitsgebiet bewältigte er mit einem Stab ausgezeichneter Mitarbeiter, die ihm alle sehr zugetan waren und seine Tatkraft und vorwärts treibenden Impulse dankbar zu ihrem Vorbild nahmen. Noch auf dem Internationalen Symposium für Makromoleküle in Wiesbaden gedachte er durch eine Reihe von Arbeiten der Geltung deutscher Wissenschaft auf dem Gebiet der Hochpolymeren einen nicht übersehbaren Beitrag zu geben.

Aber nicht nur der Forschung, sondern hauptsächlich auch der Lehre war seine Kraft und sein Interesse gewidmet. Seine zahlreichen Schüler bekunden in ihrer Anhänglichkeit die Dankbarkeit, die sie seiner Fürsorge und seinem freundschaftlichen Ansporn schulden, das Beste aus sich herauszuholen. Wir alle müssen sehr bedauern, daß es ihm nicht vergönnt wurde, im Alter das Haupt einer großen wissenschaftlichen Familie zu bilden.

K. Ueberreiter (Berlin-Dahlem)

From the National Institute for Research in Dairying, University of Reading (Great Britain)

Preliminary Experiments on the Rheology of Bovine Blood-Clot

By G. W. Scott Blair and J. Burnett

With 4 figures

(Received March 26, 1959)

In a recent paper, [*Scott Blair* and *Burnett* (1)] the creep, recovery, relaxation and elastic memory of renneted milk gels, as measured in a U-tube gelometer, were discussed. These gels, produced by the action of an enzyme on a protein, may be represented under certain rather restricted experimental conditions, by a *Burgers* Body, i. e. a dashpot and spring in series, linked (in series) to a dashpot and spring in parallel. Under somewhat more complex conditions, another dashpot and spring must be added to allow for elastic memory and, for relaxation at constant strain, continuous spectra were shown (2) under the simplest experimental conditions to follow a log-normal distribution.

Since the clotting of blood bears certain similarities to that of milk, though the enzyme system is far more complex, it seemed worth while to see whether the U-tube technique, as originally described by the present authors (3), could be directly applied to measure the changing rheological properties of coagulating blood.

The *technique* is as follows: The blood sample (50 ml) is pipetted into a glass U-tube of about 1.5 cm diameter. The internal surface of the tube is roughened with hydrofluoric acid to ensure adherence. To avoid contact with air, a small layer of kerosene is poured onto the tops of the blood column. It is extremely important to keep the same level in the two arms of the tube. The U-tube is placed in a thermostat at 32° C and attached to a four-way stopcock so that air pressure may be applied to either side of the column of blood.

Compressed air is stored in a bottle to which a manometer is attached, but a long rubber tube passing between two rollers (one of metal and one of rubber), enables pressure to be progressively raised or lowered by turning a handle. This device is known as the "mangle". The end of the U-tube to which stress is not being applied is attached to a "recorder" consisting of a narrow horizontal capillary. For systems like milk gels, which show much delayed elasticity, the recorder's radius should not be too small, since in very narrow tubes, the viscosity of air causes a significant lag in the response. Although this does not matter when testing blood, the usual radius, $a = 0.075$ cm, was used. By watching the movements of a small index of coloured alcohol in this recorder tube, a hundred-fold magnification of the displacements at the gel surface can be obtained.

If ε is the movement of the index when the gel recoils elastically, following removal of a pressure P, the rigidity modulus, G, is given by an equation exactly analogous to that of *Poiseuille*:

$$G = \frac{P\, g\, \pi\, R^4}{8\, L\, V}$$

where P is pressure in cm/water, R is radius of U-tube, L is length of blood column, V is volume displacement

and, since $V = \pi\, a^2\, \varepsilon$, we have:

$$G = \frac{P}{\varepsilon} \cdot \frac{g\, R^4}{8\, L\, a^2}\,.$$

The ratio of pressure to recorder recovery is thus multiplied by an instrumental constant to obtain the rigidity modulus in dynes/cm^2.

Since blood is not always available in 50 ml samples, a micro-method requiring only 1 ml has been developed and will be described elsewhere[1]); but, for fundamental rheological studies, the full-scale apparatus has been found to be more satisfactory, and was used for the experiments now to be described.

Experimental Part

The blood was taken from the jugular vein, from a healthy cow, the first withdrawal being discarded to avoid contamination with tissue juices, which is known to affect clot firmness [see *Lalich* and *Copley* (4)]. Since glass surfaces accelerate coagulation, either the sample must never come into contact

[1]) See Lab. Practice **8**, 220 (1959).

with glass, the surfaces of the syringe and of the U-tube being coated with silicone or some other inert material, or the blood must be mixed with glass before filling the U-tube. This is best done by thoroughly contaminating the blood with glass beads before filling the U-tube, taking care to avoid frothing. If this precaution is not taken, the blood will clot in the U-tube, inwards from the glass walls, whereas if all the blood has been in contact with glass, clotting is even throughout.

These particular experiments were not designed to follow the process of coagulation but to define the rheological properties of the clot when not changing very rapidly. As a preliminary, however, shear moduli (G) were measured at intervals during the clotting, increasing the pressure at each measurement so as to produce as far as possible constant deformations. Tests were always made in alternate directions. Unlike milk gels, the clot was found to have practically no slow elasticity and was therefore loaded for only 15 sec., the recoveries being recorded after a further 15 sec. G was calculated from the recoveries and the flow (unrecovered deformations) was also recorded.

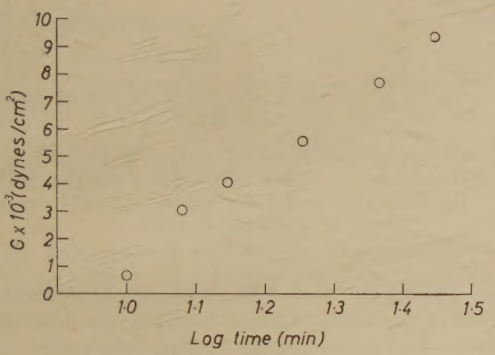


Fig. 1. Vide text

In milk gels, G is remarkably linear with logarithmic time. With blood, the relation is probably more complex, but the log time plot is, in any case, convenient.

A curve showing the rate of clotting is given in fig. 1.

A single experiment, typical of a number of others, will now be described on a sample of blood taken on the following day from the same cow whose coagulation curve is given in fig. 1.

The blood was first allowed to set in the U-tube for almost an hour, being kept at a constant temperature (32° C) from the time it was taken from the syringe. By this time a few measurements of G had indicated that the system was fairly stable. [*Lalich* and *Copley* (4) state that "clots from normal animals required 30 min. incubation at 37° C to attain their maximal firmness"].

Four relaxations were then done, the first two giving very similar curves. The clot appeared to have changed somewhat before the remaining two tests were completed. As with milk gels, the pre-selected pressure was applied for 5 sec., at the end of which time the deformation was noted on the recorder, and thereinafter held constant by progressively decreasing pressure. This was done by squeezing a considerable length of rubber tubing through the hand-turned mangle. The pressures were recorded every few seconds. After two or three minutes, the results invariably became irregular and unreliable and the tests were terminated. It is debatable whether the time zero for relaxation should be taken from the start of the loading, or five seconds later, when the constant strain is reached. In the present paper, the latter method was used.

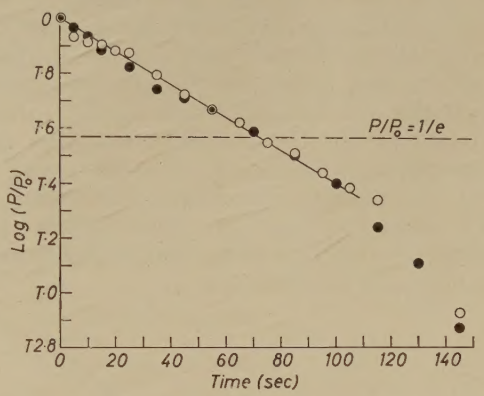


Fig. 2. Vide text

A plot of the first two relaxations is given in fig. 2.

It will be seen that, until the pressure (P) has been reduced to considerably less than $\frac{1}{e}$ of its initial value (P_0), the system follows *Maxwell's* equation and is evidently characterized by one clearly-defined relaxation time of about 70–75 sec. Of the later and much less regular part of the curve, all that can be said is that relaxation generally proceeds faster than the *Maxwellian* rate, though this has not been confirmed in all experiments. If the relaxation is done

starting at a number of different pressures and, therefore relaxing at different strains, the relaxation time should be independent of the magnitude of the strain if the system follows the simple *Maxwell* model. We have not yet done enough experiments to verify this positively, but preliminary tests do not show any regular variation of relaxation time with variations in strain.

Since bovine blood-clot shows no appreciable elastic after-effects and can apparently be characterized by a single relaxation time, this system may be described in terms of a single spring and a dashpot in series. However, experiments in the micro-apparatus done at low temperatures on partly clotted blood had shown considerable deviation from *Hooke*'s law; therefore, the next question which arises is whether the spring follows *Hooke*'s law and the dashpot *Newton*'s law, under the present conditions. When the clot had aged still further (about 100 min in all) the elasticity modulus was measured at a series of pressures (pairs of tests in opposite directions) the order of pressures being random. The moduli were averaged for each pressure and, together with the flow, are shown in fig. 3.

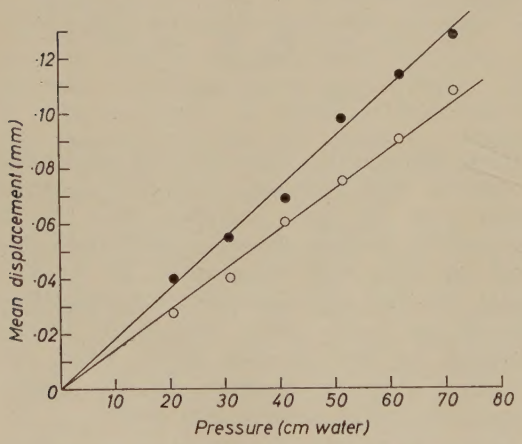


Fig. 3. ○ Elastic deformation – ● Flow

It is apparent that, under these conditions, the elasticity is nearly but not quite *Hookean*. A plot of log pressure *vs* log recovery gave an excellent straight line with a slope of about 1.1. But for all practical purposes, *Hooke*'s law may be taken to hold. The flow cannot be very accurately determined by this method, but is seen to be *Newtonian* within the limits of experimental error.

In order to follow the question further, and also to find out whether blood clot, like milk gel, shows static fatigue (2) the same clot, now aged about 130 min., was subjected to a steady pressure equivalent to 62 cm water, i. e. the same as P_0 in the relaxation experiment, The experiment was done once in each direction and the results are shown in the upper part of fig. 4.

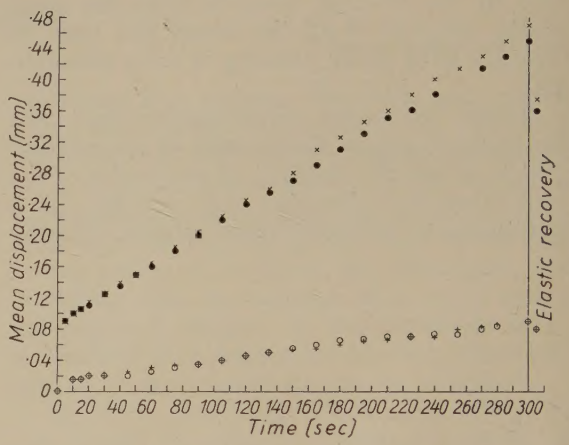


Fig. 4. Creep of bovine blood clot. – ● 1^{st} creep at P = 62.0 cm water. – × 2^{nd} creep at P = 62.0 cm water. – ○ 1^{st} creep at P = 8.3 cm water. – + 2^{nd} creep at P = 8.3 cm water

It is clear that the flow is remarkably linear and that, unlike milk gels, the clot shows no measurable static fatigue, the immediate elastic part of the deformation as measured from the extrapolated intercept of the straight line being almost exactly equal to the elastic recovery after removal of pressure at the end of the experiment.

However, since it is apparent from fig. 2 that the simple *Maxwell* model does not hold for the latest stages of relaxation, it seemed worth while to repeat the creep experiment at a much lower pressure, i. e. within the range of anomalous relaxation in the earlier experiment.

These curves are shown in the lower part of fig. 4 and are not far from linear but, unlike the experiments at high pressure, there would seem to be a slight tendency for the viscosity to increase as creep proceeds. This does not correspond with the apparent fall in *Maxwellian* relaxation time towards the end of the relaxation experiments, assuming the modulus of the spring to be constant. But the hardening in creep is very slight and, since the later stages of relaxation appear to be decidedly irregular, it is probably not fair to draw any further conclusions.

Discussion

These experiments show that clotted cow's blood at a temperature only slightly below that of the body, approximates fairly closely to a very simple rheological model, the *Maxwell* Body, over quite a wide range of experimental conditions. It behaves, in this respect, in a much simpler way than does clotted milk, in spite of a far more complex enzyme system (see *Budtz-Olsen* (5), *Biggs* and *Macfarlane* (6)]. It is also apparent that the U-tube gelometer will serve as a satisfactory instrument for measuring the changes in viscosity and shear modulus which take place during the clotting of blood under various conditions. It may be of interest to add that comparisons of the clotting of milk and blood were made by *Arthus* as early as 1893 (7).

Acknowledgements

Our best thanks are due to Messrs. *F. A. Glover* and *B. B. Brown* for supplying samples of cows' blood, and to Drs. *A. L. Copley* and *R. G. Macfarlane*, F.R.S., for many helpful discussions.

Summary

The bahaviour of clotted cow's blood, subjected at 32° C to stresses in a U-tube gelometer designed to follow the coagulation of milk, may be closely represented by a simple (*Maxwell*) model consisting of a dashpot and spring in series. The dashpot contains a *Newtonian* fluid and the spring is very nearly *Hookean*. The elasticity shows no appreciable after-effect or static fatigue. This simple form of behaviour is confirmed in creep and in all but the latest stages of constant strain relaxation, the relaxation time being about 70 sec. In all these respects, the clotted cow's blood proves to be a much simpler rheological system than is the milk gel.

Zusammenfassung

Das Verhalten von geronnenem Rinderblut bei 32° C in einem U-Röhren-Gelometer, das gebaut wurde, um die Koagulation der Milch zu verfolgen, mechanischer Beanspruchung unterworfen, kann ziemlich genau durch ein einfaches (*Maxwell*-)Modell dargestellt werden, das aus einem Dämpfungskolben und einer Feder in Reihe besteht. Der Kolben verhält sich newtonisch und die Feder entspricht nahezu der einer dem *Hooke*schen Gesetz folgenden.

Die Elastizität zeigt keinen wesentlichen Nacheffekt, keine statische Ermüdung. Diese einfache Art des Verhaltens bestätigt sich auch aus dem Kriechverhalten und für alle außer den Endstadien, aus der Spannungsrelaxation, wobei die Relaxationszeit ungefähr 70 sec beträgt. In allen Hinsichten erweist sich das geronnene Rinderblut als ein viel einfacheres rheologisches System als koagulierte Milch.

References

1) *Scott Blair, G. W.* and *J. Burnett*, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 15 (1959).
2) *Scott Blair, G. W.* and *J. Burnett*, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 97 (1959).
3) *Scott Blair, G. W.* and *J. Burnett*, Lab. Practice **6**, 570 (1957).
4) *Lalich, J. L.* and *A. L. Copley*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **51**, 32 (1942).
5) *Budtz-Olsen, O. E.*, Clot Retraction (Oxford 1951).
6) *Biggs, R.* and *R. G. Macfarlane*, Human Blood Coagulation and its Disorders (2nd Ed.) (Oxford 1957).
7) *Arthus, M.*, C. Soc. Biol. Paris **45**, 435 (1893).

From the Medical Research Laboratories, Charing Cross Hospital, London, and the National Institute for Research in Dairying, Reading (Great Britain)

Capillary Flow and Wall Adherence of Bovine Blood, Plasma and Serum in Contact with Glass and Fibrin Surfaces

By A. L. Copley, G. W. Scott Blair, F. A. Glover and R. S. Thorley

With 7 figures and 3 tables

(Received July 6, 1959)

In earlier publications (1–5) we have stressed the significance of the surfaces with which the blood system comes in contact, resulting in marked differences of apparent viscosity and wall adherence, even though the blood has been secured from the same venopuncture. It was of interest to find out whether the previous findings on other mammalian species would appear also on cow's blood and whether blood samples taken successively from the same animal, but from different veins, such as the jugular and the mammary vein, would have different values for apparent viscosity and wall adherence. This study has been limited to the effects of two surfaces, glass and fibrin. The latter represents a blood-born surface which, on the basis of a number of findings, may well be similar to the proposed endothelial fibrin film. It is claimed that this film is maintained during life so as to cover all blood vessels. Studies of the Sigma effect in cow's blood will be included and the *Casson* equation, as proposed recently by one of us (G.W.S.B.) (6) for the flow of blood, plasma and serum, will be applied in a

number of cases. The sigma effect is the name given by *Schofield* and *Scott Blair* (1930) to variations in apparent viscosity with changes in capillary radius (7, 8). So long as the relationship between shear stress and shear rate in any capillary is undefined, it is not possible to get quantitative measures of the sigma effect. The *Casson* equation (6, 9, 10) enables us to describe empirically each flow curve by means of each of two parameters and these can then be plotted against capillary radius, thus expressing the sigma effect quantitatively. Since in previous communications no detailed descriptions have been given for the apparatus used for determinations of capillary flow and wall adherence, they are presented in this communication.

Procedure

Viscosity

The aim was to study the flow of blood in narrow tubes comparable in size with the small blood vessels. Viscosity was determined by timing the flow of a known volume of the blood moving under an applied pressure in a horizontal capillary. This particular design was chosen in order to make measurements at definite rates of shear to observe any non-Newtonian behaviour, and the Sigma phenomenon which necessitated the comparison of viscosities at similar rates of shear in capillaries of different bore.

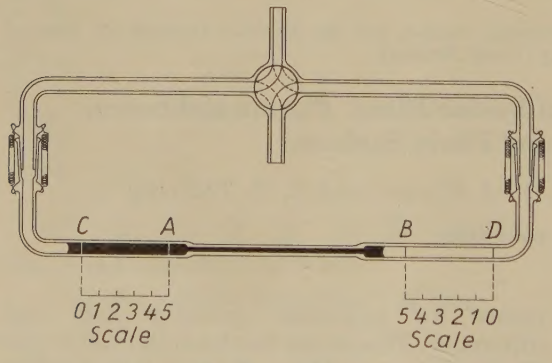


Abb. 1. The Frame Viscometer

According to the work reviewed by *Bayliss* (11) the Sigma phenomenon is apparent for human blood in tubes of diameter 0.3 mm and less; and in cow's blood according to *Kümin* (12) in tubes between 0.06 mm and 5 mm in diameter .

The design of the instrument is shown below in fig. 1.

The capillary *AB* was a 10 cm length of precision bore glass tubing, the sizes used being in the range 0.40 to 0.88 mm bore with a tolerance of 0.01 mm. This range of diameters was chosen as convenient for the apparatus and pressure system in use. The capillary was fused at each end to wider side arms *AC* and *BD*, which terminated in ground glass sockets, size B. 10. Three considerations decided the bore of the side arms. First, the viscous resistance in these arms had to be insignificant compared with the resistance to be measured in the capillary. By fitting tubes of 3 mm bore the resistance in the side arms was only about 0.2% of that encountered in the widest capillary. Secondly, surface tension forces at the menisci in the wide tubes had to be negligible. Such forces arise due to the different angles of contact of the advancing and receding menisci. Allowing the maximum possible difference of 90° in these angles, the pressure required to overcome surface forces in tubes of 3 mm bore was calculated as 0.5 cm of water, and in actual experiment was found to be no greater than 0.2 cm water which, in general, was less than 1% of the pressure against the viscous forces. Thirdly, the side arms had to be sufficiently narrow to ensure that the meniscus of the blood did not collapse, giving rise to errors in observing the volume of blood flowing through the capillary. The meniscus formed in a side arm of 3 mm bore was considered to be defined clearly enough to avoid such errors.

The total volume of sample required in the viscometer was approximately 1 ml. The volume of blood flowing through the capillary was observed by noting the movement of the meniscus over a cm scale behind the side arm. Usually the passage of the meniscus over a scale distance of 5 cm was followed, involving the flow of about 0.35 ml of fluid. Errors due to adherence of the blood to the glass were avoided by observing an advancing meniscus. Flow times of 50–100 sec. were preferred, although in order to measure viscosity over similar rates of shear for all tubes, times as low as 10 sec. were accepted. No irregularities in the results for these short times were noticed. For narrow tubes, times went up to 500 sec. and were conveniently recorded by noting the passage of the meniscus over 1 cm of the scale. Experiments were done in alternate directions and an average was taken of the flow times in both directions along the capillary. In order to avoid any errors due to sedimentation, the viscometer was rotated about the axis of the capillary after every few runs though it is unlikely that any appreciable sedimentation would occur during the course of an experiment with cow's blood, since its sedimentation rate is low (~ 5 mm in 24 hours by the *Westergren* method). For cases where such rates are high, *Fåhraeus* and *Lindquist* (13) suggested a rotating horizontal type viscometer.

The pressure system consisted of a pump, a 5-litre glass vessel as a reservoir so that the small displacement during the flow of blood in the viscometer did not cause a significant fall in pressure, and a water manometer. The pressure was communicated to the viscometer through the four-way tap and side arms as indicated in fig. 1, the whole structure forming a tubular glass frame to which the name "Frame Viscometer" was originally assigned. The frame was in two parts, the lower half being disconnected at the ground glass joints for filling. The tap enabled the pressure to be applied readily to either end of the capillary. The apparatus could be used in a simplified form without the four-way tap by connecting the pressure system directly to the lower half of the frame viscometer, applying alternately pressures and suctions. In some experiments this modification was actually used, when at high pressures there was a danger of leakage at the stop-cock. For each capillary a series of pressures was applied to produce the same range of shear rates for all tubes. The maximum pressure in the narrowest tube was 20 cm water. Temperature control at 37° C to within 0.1° C was

maintained by immersing the viscometer in a glass water bath.

Blood has a viscosity in the region of 3 centipoise. Calibration of this instrument was therefore carried out with a 40% sucrose solution, viscosity ~ 3.5 centipoise, and checked by calculation from the dimensions of the side tubes and capillary.

Let r = radius of the capillary AB, (cm.)
l = length of the capillary AB, (cm.)
R = radius of the side arm AC or BD, (cm.)
L = travel of meniscus in arm AC or BD, (cm.)
t = time of flow, (sec.)
P = pressure applied, (cm of water)
η = viscosity (centipoise)

then $$\eta = \frac{100\,g\,r^4}{8\,R^2\,l\,L} \cdot Pt$$

i. e. $$\eta = K\,Pt.$$

The rate of shear (at the capillary wall) is

$$D = \frac{4\,R^2\,L}{r^3\,t}\ \text{sec}^{-1}$$

i. e. $$D = \frac{A}{t}.$$

For each tube values of K were found by calculation and experiment to agree within 1%. Rates of shear ranged from 25 sec^{-1} in the wide tubes to 1200 sec^{-1} in the narrow.

Calibration runs on standard 40% sugar solutions showed a repeatability within 4%. The same figure was obtained on blood. It was considered that this rather low level of accuracy was in some way due to the shape of the vertical meniscus in the wide tubes, since experiments using the viscometer with the capillary vertical gave a performance comparable with that of an *Ostwald* viscometer—a repeatability within 0.3%.

Wall Adherence

A column of liquid moving quickly along a tube shortens in length as it progresses, due to the adherent layer of liquid remaining behind on the inner surface of the tube. This reduction in length of a column or index has been used as a measure of adherence of blood to both glass and fibrin surfaces.

A precision bore tube 1 mm in diameter, about 1 m long, and surrounded by a water jacket, was clamped horizontally (fig. 2). Air pressure applied to one end moved a 10 cm index of blood along 50 cm of the tube at a constant velocity of about 6 cm/sec.

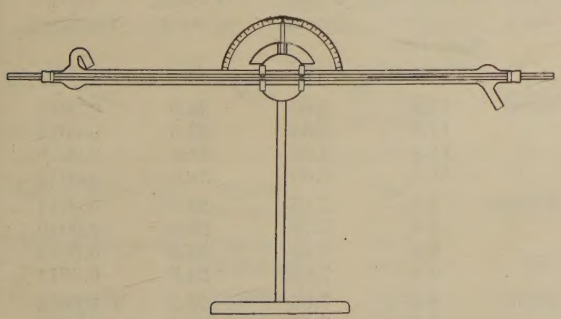


Abb. 2. Apparatus for the measurement of wall adherence

If r = radius of the tube, (cm.)
δ = thickness of the adherent layer, (cm.)
λ = length of the adherent layer, (cm.)
Δl = reduction in length of original index, (cm.)

then $$\delta = \frac{r\,\Delta l}{2\,\lambda}.$$

The coating of the glass capillaries with fibrin for viscometry and wall adherence will be described elsewhere (*Copley* and *Thorley*).

Results

Viscosity

The variation of the apparent viscosity of blood with rate of shear is shown in fig. 3.

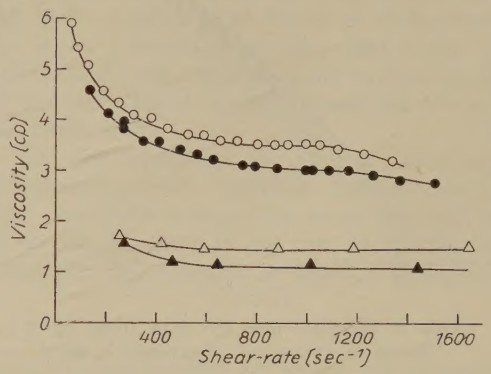


Abb. 3. Flow of blood on glass (○) surfaces and fibrin (●) surfaces
Flow of plasma on glass (△) surfaces and fibrin (▲) surfaces. Capillary bore 0.87 mm

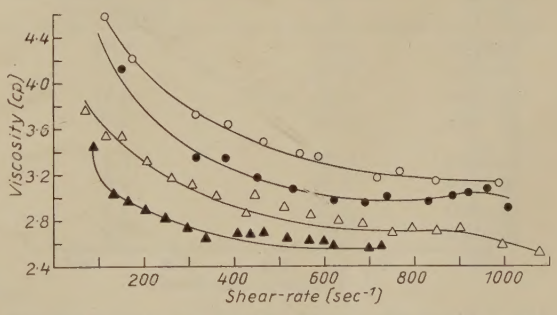


Abb. 4. Sigma effect for blood in fibrin coated capillaries.
Bore (mm) ○ 0.87 ● 0.81 △ 0.60 ▲ 0.40

Non-Newtonian behaviour is seen up to rates of about 1000 sec^{-1}. Blood, plasma and serum all follow the same pattern, except that, in some cases, the deviations from Newtonian behaviour are too small to be observed with certainty. The reason for the differences in the magnitude of the deviations for individual plasma and serum samples is not yet known. It was found that the apparent viscosity of blood flowing over a fibrin surface was always less than that when passing over clean glass, the difference being,

in general, about 20%. No consistent difference between blood from the jugular and from the mammary veins was observed. Fig. 4 shows the sigma effect, i. e. the decreased apparent viscosity of the blood in smaller bore capillaries, for a fibrin surface. Less definite sigma effects were found on glass surfaces.

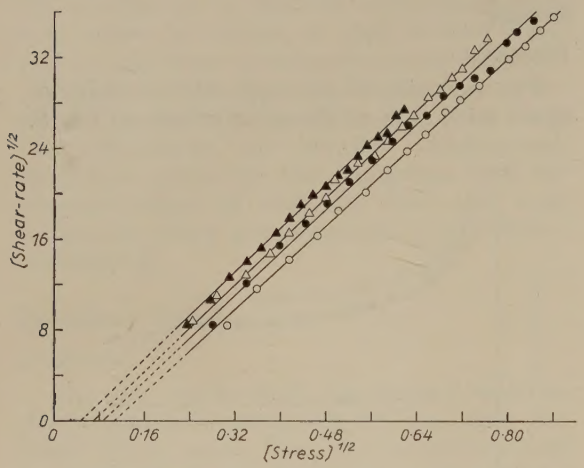


Abb. 5. *Casson*'s plot for data from fig. 4
Stress in dynes/cm², shear-rate in sec^{-1}

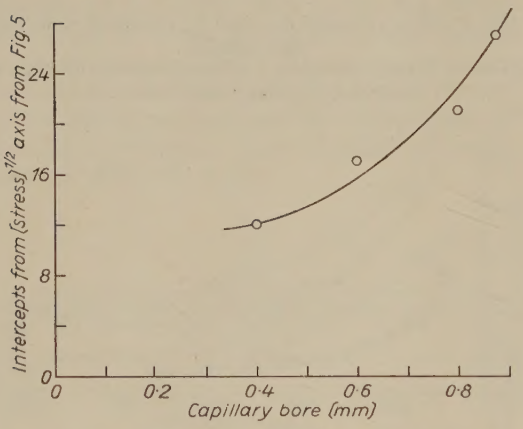


Abb. 6. Sigma effect for blood in fibrin coated capillaries

A more satisfactory treatment of the data is obtained by plotting the square root of the rate of shear $\frac{A}{t}$ against the square root of the stress at the wall of the capillary $\frac{Pr}{2l}$, as originally proposed by *Casson* for other systems and found to be suitable for blood [*Scott Blair* (6)]. Fig. 5 shows that such a plot is remarkably linear, from which the intercept and/or slope may then be taken and plotted against the radius of the capillary, and hence the magnitude of the sigma effect evaluated. This has been done in fig. 6, but only the intercepts are plotted, since differences in slope are very small. *Taylor* (14) has taken data from *Kümin* on cow's blood and plotted the reciprocal of the apparent viscosity against the reciprocal of the square root of the stress at the capillary wall. He points out that there is no theoretical foundation for this, but it does produce a reasonably linear relationship. However, the same treatment, applied to our data, did not appear, as judged by eye, to give as good a straight line as did the *Casson* method. An

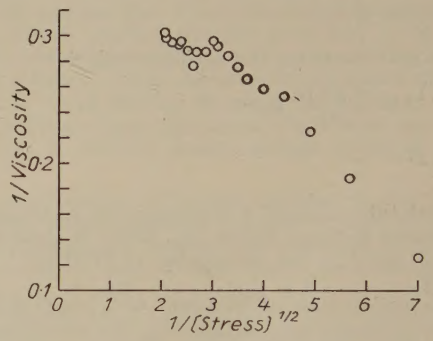


Abb. 7. *Taylor*'s plot for data for capillary bore 0.40 mm from fig. 4. Viscosity in cp. Stress in dynes/cm²

example of the *Taylor* plot is shown in fig. 7 on one set of data plotted according to *Casson* in fig. 5.

Wall Adherence

Table 1 shows that the repeatability of wall adherence values of blood plasma and serum on fibrin surfaces was within 1.5%.

Table 1

Values of wall adherence on fibrin surfaces in four replicate tests of blood, plasma and serum from the cow's jugular vein. Constant flow time of 8 sec. with 10 cm indices moving 50 cm along horizontal tubes at 37° C. Diameter of tube 0.09 cm

System	Pressure required to produce standard flow time (cm water)	Index length after run (cm)	Volume of index adherent %	Calculated layer thickness (cm)
Blood	11.8	6.60	34.0	0.0015
	11.8	6.65	33.5	0.0015
	11.8	6.55	34.5	0.0016
	11.8	6.60	34.0	0.0015
Plasma	9.4	7.65	23.5	0.0011
	9.4	7.70	23.0	0.0010
	9.4	7.65	23.5	0.0011
	9.4	7.65	23.5	0.0011
Serum	8.3	7.05	29.5	0.0013
	8.3	7.05	29.5	0.0013
	8.3	7.10	29.0	0.0013
	8.3	7.10	29.0	0.0013

The same accuracy was obtained for flow over glass surfaces.

Table 2 shows a comparison of wall adherence of heparinised cow plasma on glass and fibrin surfaces at two flow rates of 9.6 cm/sec. and 6.3 cm/sec. The data are from one animal taken as an example from a group of ten. At the faster rates of flow there was naturally more adherence than at the slower rates and for all ten cows the adherence on fibrin surfaces was always less than on glass. This confirms our previous work on the blood of humans, horses and rabbits. No consistent differences in the adherence of blood from the mammary and from the jugular veins were observed, or between lactating and non-lactating animals, though some differences were recorded as seen in table 3.

Discussion

It is of interest to compare the different ways of presenting the viscosity data. The direct plot of viscosity against rate of shear is the more sensitive, but the extent of the non-Newtonian behaviour is very much dependent on the choice of scale and cannot be evaluated quantitatively because of the non-linear form of the curve. This difficulty has been overcome by plotting the square root of shear rate against the square root of stress at the wall after *Casson*. *Casson* developed his theory from a consideration of the interparticle forces between floccules present in pigment oil suspensions of the printing ink type. It is not claimed that the same structure holds for blood, but merely that a similar final relationship will describe the flow behaviour of blood as indicated in fig. 5. It is hoped, however, that these considerations may lead to some understanding of the structural arrangements of blood in the fluid state.

We are indebted to Dr. *A. Katchalsky* for pointing out (private communication) that the *Casson* equation must be regarded as empirical, since if the sign of the stress is reversed, the quantities become imaginary.

Table 2

Comparison of wall adherence on glass and fibrin surfaces at 37° C of heparinised cow plasma from the jugular and mammary veins. 0.01 mg heparin per 1 ml blood. 10 cm long indices moving 50 cm along horizontal tubes at two constant flow rates

Flow rates (cm/sec)	Diameter of tube (cm)	Surface	Vein	Apparent viscosity (α applied pressure) (cm water)	Volume of index adherent %	Thickness of layer (cm)
9.6	0.1	Glass	Jugular	10.6	34.8	0.00174
			Mammary	10.4	33.0	0.00165
	0.098	Fibrin	Jugular	10.2	34.2	0.00168
			Mammary	10.0	32.3	0.00158
6.3	0.1	Glass	Jugular	9.8	28.3	0.00142
			Mammary	9.6	27.0	0.00135
	0.098	Fibrin	Jugular	9.4	27.3	0.00133
			Mammary	9.0	26.3	0.00129

Table 3

Comparison of wall adherence on fibrin surfaces between blood drawn from the jugular and mammary veins of non-lactating and lactating cows. 10 cm long indices, length of run 50 cm, at 37° C, and constant flow time of 8.0 sec. Heparinised blood and plasma (0.01 mg heparin/ml blood)

Cow	Vein	Blood		Plasma		Serum	
		Volume of index adherent %	Difference %	Volume of index adherent %	Difference %	Volume of index adherent %	Difference %
A, non-lactating	Jugular	34.7		26.8		26.0	
	Mammary	35.4	+ 2.0	27.0	+ 0.7	27.9	+ 7.1
IV, non-lactating	Jugular	34.3		27.3		26.0	
	Mammary	33.3	— 2.9	25.8	— 5.5	24.3	— 6.5
D, lactating	Jugular	34.0		29.0		29.3	
	Mammary	35.5	+ 4.2	29.8	+ 2.3	29.7	+ 1.3
III, lactating	Jugular	36.5		33.3		30.3	
	Mammary	35.0	— 4.1	29.8	— 10.4	28.3	— 6.6

This difficulty can be overcome by plotting cube roots, which also give excellent straight lines, but this procedure dissociates the treatment completely from that of *Casson*.

In all these studies we have used heparin as an anticoagulant (0.1 mg heparin / 10 ml blood). However, it will have to be ascertained whether heparin is the best possible anticoagulant for use in studies on apparent viscosity and wall adherence. In earlier findings, using the rolling ball viscometer, *Copley*, *Krchma* and *Whitney* (15) found that heparin tended to decrease the apparent viscosity, the effect increasing with increasing concentration. In the study now in progress comparative investigations on apparent viscosity and wall adherence are being made by the use of various chemical and physical anticoagulants.

Blood withdrawals from the jugular and immediately afterwards from the mammary vein, have been made for two reasons: one for general comparisons of blood flowing in the circulation and the other a more specific one, comparing blood in the mammary vein with that in a distant vessel, namely the jugular vein. Both lactating and non-lactating animals were examined. Our findings are far from conclusive for a number of reasons: the cows were not specially selected for ease of blood sampling, and they were sometimes excited on the insertion of the needle, which may have resulted in the release of substances into the circulation having an effect on our results. However, collection of blood was made only when it was considered to be flowing freely and uncontaminated with tissue juice. The experiments would have to be repeated under more controlled conditions where blood could be secured repeatedly without the animal's being excited. Blood withdrawals should also be taken at different times of day, and also before and after feeding.

It might very well be that certain fats also affect viscosity and wall adherence of blood. In preliminary observations in human subjects receiving test meals of 50 g of butter fat changes, particularly in wall adherence, were found three hours after the fat intake. These experiments will have to be extended to include both higher fat intakes and blood withdrawals at various intervals afterwards. These findings are mentioned because there might be significant differences in wall adherence and possibly also viscosity measurements in blood with higher contents of lipids and fatty acids both in the cow and in human subjects.

Summary

1. Procedures and treatment of data for the measurement of the apparent viscosity and wall adherence of bovine blood, plasma and serum in contact with glass and fibrin surfaces in capillaries are described.

2. Blood and, in many cases, plasma and serum, exhibited non-Newtonian behaviour on both glass and fibrin surfaces.

3. The flow behaviour could be represented conveniently in linear form by plotting the square root of the rate of shear against the square root of the stress at the wall.

4. Blood on fibrin surfaces exhibited the sigma effect, i. e. anomalies with changes in capillary dimension, more markedly than on glass surfaces.

5. The apparent viscosity and wall adherence on fibrin surfaces was always less than on glass.

6. Experiments were done on blood from ten cows. Heparin was used as anticoagulant. No consistent differences were observed between blood from the mammary and jugular veins, nor between that from lactating and non-lactating animals.

Zusammenfassung

1. Apparate und Behandlungsart der Proben zur Messung der scheinbaren Viskosität und der Wandhaftung von Rinderblut, Plasma und Serum in Kontakt mit Glas und Fibrinoberflächen in Kapillaren wird beschrieben.

2. Blut und meist auch Plasma und Serum zeigen in beiden Fällen, sowohl in Kontakt mit Glaswand und Fibrinwand nicht-Newtonsches Verhalten.

2. Das Fließverhalten kann in üblicher Weise linear dargestellt werden, wenn man die Quadratwurzel aus der Schergeschwindigkeit gegen die Quadratwurzel aus der Scherspannung an der Wand aufträgt.

4. Blut an Fibrinflächen zeigt den Sigmaeffekt – das sind Anomalien bei Veränderung der Kapillardimension – ausgeprägter als an Glasflächen.

5. Die scheinbare Viskosität und die Wandhaftung an Fibrinflächen ist stets geringer als die an Glas.

6. Die Versuche wurden mit Blut von 10 Kühen durchgeführt. Als Antikoagulant wurde Heparin verwendet. Es wurden keine systematischen Unterschiede zwischen Blut aus Brust- und Halsvenen, ebensowenig wie zwischen solchem von milchgebenden und nichtmilchgebenden Tieren gefunden.

References

1) *Copley, A. L.*, Nature **181**, 551 (1958).
2) *Copley, A. L.* and *G. W. Scott Blair*, Rheol. Acta **1**, 170 (1958).
3) *Copley, A. L.* and *G. W. Scott Blair*, Rheol. Acta (in press).
4) *Copley, A. L.*, 7. Congr. Soc. Int. di Ematol. Sept. 1958. p. 362, Proc. 7. Congr. Int. Hemat. New York (in press).
5) *Copley, A. L.* and *G. W. Scott Blair*, Abstr. Comm. 21. Int. Physiol. Congr., Buenos Aires, Aug. 1959 (in press).
6) *Scott Blair, G. W.*, Nature **183**, 613 (1959).
7) *Schofield, R. K.* and *G. W. Scott Blair*, J. Phys. Chem. **34**, 248 (1930).
8) *Scott Blair, G. W.*, Rheol. Acta **1**, 123 (1958).

9) *Casson, N.*, Brit. Soc. Rheol. Bull., No. 52, 5 (1957).
10) *Casson, N.*, Chapter in: Rheology of Disperse Systems, ed. by *Mill, C. C.* (London 1959).
11) *Bayliss, L. E.*, Deformation and Flow in Biological Systems, ed. by *Frey-Wyssling, A.* p. 355 (Amsterdam 1952).
12) *Kümin, K.*, Inaugural Dissertation. Physiol. Inst. Univ. (Freiburg, Switz, 1949).
13) *Fåhraeus, R.* and *T. Lindquist*, Amer. J. Physiol. **96**, 562 (1931).
14) *Taylor, M. G.*, Phys. Biol. Med. **3** (3) 273 (1959).
15) *Copley, A. L., L. C. Krchma* and *M. E. Whitney*, J. Gen. Physiol. **26**, 49 (1942).

From C.S.I.R.O. Wool Research Laboratories, Division of Textile Physics, Ryde (New South Wales)

The Mechanical Properties of Wool Keratin and its Molecular Configuration

By M. Feughelman and A. R. Haly

With 7 figures in 14 details and 1 table

(Received August 15, 1959)

Introduction

The load extension curve of single wool fibres (1) at room temperature shows a rapid increase in length for relatively small load increments for strains between 2% and 30%. This region of the curve is known as the "yield" region. At about 30% strain the "post-yield" region begins, and here the force per unit extension is greater.

For untreated wool fibres in water it has been shown (2) that the extension at the changeover from the yield to post-yield regions remains constant at approximately 30% up to a temperature of about 60° C. Above this temperature the strain at the turnover point increases in value, indicating that there is some kind of modification in the structure of the wool fibre which facilitates extension of the fibre into what was the post-yield region. This temperature of about 60° C has been identified as a second-order transition temperature (2) in strained wool fibres, showing the initiation of bond breakdown in part of the keratin structure. Further, the value of this transition temperature can be lowered or raised quite markedly by a number of physical and chemical treatments. All treatments (3) which reduce the value of the transition temperature have been shown to increase the rate of second-stage supercontraction in concentrated lithium bromide solution. The reverse was also found to be true; reduction of the rate of second-stage supercontraction is found in fibres modified so that their transition temperature has been increased and hence the turnover between the yield to post-yield regions unaffected up to a higher temperature.

The apparent correlation that exists between the load-extension curve of a wool fibre and the behaviour of the same fibre during supercontraction in concentrated lithium bromide solutions has suggested the need for a careful examination of the mechanical properties of single fibres in a supercontracted state. Previous experiments by the authors (4) have shown that keratin fibres supercontracted to the end of the first or second stages in concentrated lithium bromide solution behave mechanically as elastomers. In the present experiments mechanical tests both at the end of the first and second stages were done on the same fibres. This technique avoids the necessity of averaging results for each of the two stages for a large number of fibres, and has given a much clearer picture of the process of supercontraction and its relationship to other keratin properties. The main concept arising from all these tests is the idea of two types of zones along the microfibrils in the keratin structure of differing thermal stability. The idea of series zones in keratin agrees with results obtained with the X-ray diffraction pattern (5, 6) and electron microscopy studies (7, 8). Further, *Hess* and others have pointed out the tendency for both zone and fibril formation in long chain polymeric fibres (9).

Experimental

A schematic representation of the experimental set-up used to measure force in single fibres for various strains is shown in fig. 1.

The fibre is in the form of a loop with the two ends brought together and held by a tapered plug in a chromium plated holder. The fibre is passed over a hook, which is directly connected to a force sensitive transducer, a resistance bridge type manufactured by Statham Instruments. The bridge is balanced at zero load, and when a load is placed on the transducer an out of balance potential is obtained which is directly proportional to the load. This potential is recorded continuously on the potentiometric chart recorder. The resistance bridge is mechanically fixed, and the fibre is extended by a screw movement, which was operated manually.

Uniform Corriedale wool fibres designated SW 13 by this laboratory were used for this experimental work. These were the same type of fibres described previously as having a cross sectional area along their individual length with a variance of 5%. The looped fibres were held by tapered plugs in their holders throughout the supercontraction and mechanical testing.

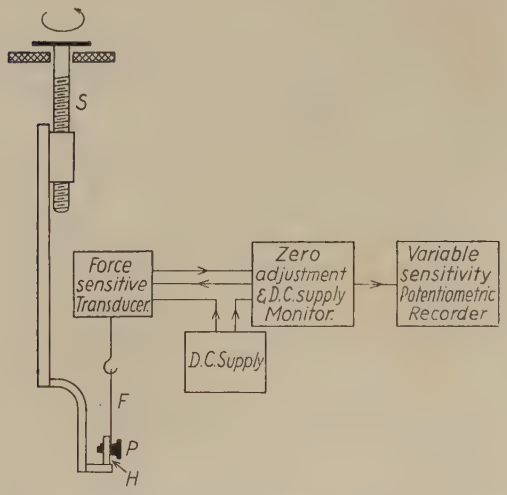


Fig. 1. A schematic representation of the technique used to measure the force in a strained fibre

To contract the fibres to the end of the first stage the fibres were held in concentrated lithium bromide solution (about 8 *M*) for up to 24 hours at a temperature a little over room temperature but never exceeding 35° C. After mechanical tests at the end of the first stage of supercontraction were completed, the fibres were placed into the concentrated lithium bromide solution at 100° C for a time sufficient to cause maximum reduction in length (about 1 to 2 hours).

The uncontracted length of the loop formed by each fibre was always 40 mm, that is the fibre under test was 80 mm. All the mechanical tests were carried out in concentrated lithium bromide (about 8 *M*) at 20° C. All extensions quoted refer to the looped fibre length. At the end of the first stage of supercontraction the mechanical test on the fibres consisted of a series of rapid extensions each of 0.75 mm, each extension taking about one second. Between extensions the force in the fibre was allowed to relax to an equilibrium value. The fibres were extended in this manner up to an extension of 6.0 mm above their supercontracted length. For the fully supercontracted fibres, because of the smaller forces involved, the steps of extension used were 1.5 mm with all other procedures exactly the same as in the tests for the fibres at the end of the first stage, except that the final extension was increased to 7.5 mm or 9.0 mm to increase the number of equilibrium force-extension values.

The tests were carried out on eight different fibres at both stages of supercontraction.

Results

The equilibrium force at every extension for each fibre at the end of the first stage and fully supercontracted was plotted against the extension. The points for both contraction stages were on a straight line for extensions up to 9.0 mm. Fig. 2 presents results for one fibre at the end of the first stage of supercontraction (curve *A*), as well as when fully contracted (curve *B*). The percentage strain indicated was obtained by dividing the extension of the fibre by its *uncontracted* length of 40 mm. (This was done for convenience of calculation.) It was also observed that at each step of extension the resulting force decreased with time, the amount of relaxation being much greater for fibres at the first stage of supercontraction than when fully supercontracted. During relaxation the force increment fell to 35% of its initial value in the former case, and to 77% in the latter.

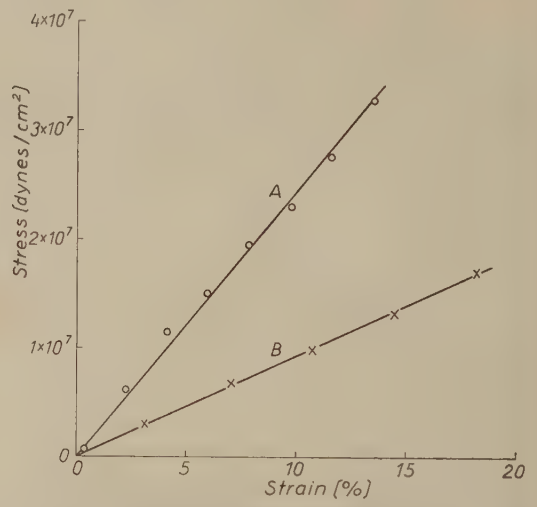


Fig. 2. The equilibrium stress-strain curves for a fibre at the end of the first stage of supercontraction in concentrated lithium bromide solution (curve *A*), and the same fibre at the end of the final stage of supercontraction (curve *B*). The stress and strain were both calculated relative to the uncontracted original fibre in water (diameter 43.7 microns, length 40.0 mm)

Because of the linearity of the relationship between force and extension for a fibre at the end of both stages of supercontraction, a longitudinal modulus was defined as follows:–

Longitudinal Modulus (L. M.)
= (Force per unit extension at end of either supercontraction stage) · $\frac{L}{A}$,

where

A = Uncontracted cross sectional area of the fibre,

L = Uncontracted length of the fibre.

This modulus was calculated in preference to the Young's Modulus at the end of each stage of supercontraction because of the experimental difficulty of handling the fibre. In particular, measurement of cross-sectional

area in the swollen supercontracted fibre in lithium bromide presented a problem, with a high probability of damage and hence termination of the experiment for the fibre under test. Table 1 shows values for different fibres of the longitudinal modulus at the end of the first and second stage of supercontraction.

c) The microfibrils and matrix constitute the two structures involved in supercontraction.

Since the matrix of the keratin structure is the easily penetrable component, it is implied in all three of the above cases that the lithium bromide solution on first penetrating the wool

Table 1

Fibre	$(L.M.)_1$ Longitudinal Modulus First Stage	$(L.M.)_2$ Longitudinal Modulus (Fully Contracted)	R $\frac{(L.M.)_1}{(L.M.)_2}$	C_1 % Contraction First Stage	C_2 % Contraction (Fully Contracted)	R' $\frac{C_2}{C_1}$	R/R' r
	dynes/cm²	dynes/cm²					
1	$2.6_3 \cdot 10^8$	$0.87 \cdot 10^8$	3.0_2	10.5	34.2	3.2_6	0.9_3
2	$3.2_7 \cdot 10^8$	$1.00 \cdot 10^8$	3.2_7	11.1	32.4	2.9_2	1.1_2
3	$1.9_1 \cdot 10^8$	$0.77 \cdot 10^8$	2.4_8	13.6	37.1	2.7_3	0.9_1
4	$1.6_9 \cdot 10^8$	$0.67 \cdot 10^8$	2.5_2	13.6	34.6	2.5_4	0.9_9
5	$2.6_4 \cdot 10^8$	$1.10 \cdot 10^8$	2.3_8	11.3	28.8	2.5_4	0.9_4
6	$2.4_4 \cdot 10^8$	$0.90 \cdot 10^8$	2.5_1	14.5	39.0	2.6_9	0.9_3
7	$1.7_3 \cdot 10^8$	$0.73 \cdot 10^8$	2.3_6	15.7	40.5	2.5_8	0.9_2
8	$2.5_2 \cdot 10^8$	$0.87 \cdot 10^8$	2.9_0	11.7	37.5	3.2_0	0.9_1
Average	$2.3_5 \cdot 10^8$	$0.86 \cdot 10^8$	2.6_8	—	—	2.8_2	0.9_6

The values for different fibres of the longitudinal moduli at the end of the first stage and at full supercontraction in concentrated lithium bromide solution vary over a relatively wide range. Similarly the values of the degree of contraction (or contraction strain) at both stages vary considerably from fibre to fibre. However, as seen in the last column of table 1 and previously reported (10), the ratio of these two moduli for any one fibre is, within narrow limits, equal to the inverse of the corresponding contraction strains. If we define "r" by the relationship

$$\frac{(L.M.)_1}{(L.M.)_2} = r \cdot \frac{C_2}{C_1} \qquad [1]$$

where $(L.M.)_1$ and $(L.M.)_2$ are respectively the moduli at the end of the first stage of supercontraction and at final supercontraction, and C_1 and C_2 are the corresponding contraction strains, then "r" has a mean value of 0.96. Thus, to a good approximation, the ratios in equation [1] are equal.

Discussion

Crewther and *Dowling* (11) in discussing the two stages of supercontraction of wool fibres list three mechanisms:

a) The microfibrils in the keratin structure are of two types which have different thermal stabilities in salt solutions.

b) The microfibrils have regions of different thermal stability alternating along their length.

fibre, i.e. at the end of the first stage of supercontraction, weakens the whole matrix. The microfibrils at this stage are either unpenetrated (case c), penetrated in zones along their length (case b), or one group of microfibrils may be penetrated (case a).

In case a) it is proposed that some microfibrils remain uncontracted at the end of the first stage of supercontraction and in case c) that all the microfibrils remain uncontracted. Since the whole fibre is contracted up to about 15% at this stage the uncontracted microfibrils must be either compressed by about 15%, or bent into corrugations. The effective longitudinal modulus of the supercontracted fibres at this stage is a factor of 100 less than that of a normal wet keratin fibre (about $1.8 \cdot 10^{10}$ dynes/cm² for the *Young*'s Modulus of a wool fibre in water). The microfibrils in a wet keratin (12) fibre are mainly responsible for the longitudinal modulus of the fibre. This rules out the possibility of compressing the microfibrils at the end of the first stage of supercontraction and also obtaining a modulus reduced by a factor 100. Consider the alternative; i.e. that the microfibrils are not compressed, but form corrugations. For a contraction of 15%, if we assume zig-zag corrugations [fig. 3 (ii) and (iii)], we find that the microfibrils will be distorted so that a component of the zig-zag forms an angle of 32° with the previous direction of the component. This large distortion, together

with the large lateral displacement required (the depth of the corrugation would be greater than a quarter of its wavelength), make the corrugation mechanism appear improbable.

Case b), however, does not present the mechanical difficulties of the other two. It would be assumed that at the end of the first stage of supercontraction certain zones in the microfibrils have been mechanically weakened and contracted. Under these conditions the longitudinal modulus of the supercontracted fibre would be a measure of the extensibility of the *contracted* zones in the microfibrils and the adjacent portion of matrix [see fig. 3 (iv)], and a relatively low value of the modulus is to be expected. Strong positive evidence for case b) comes from the fact that on the basis of postulated series zones in microfibrils a simple explanation is forthcoming for the equivalence of the ratios in equation [1].

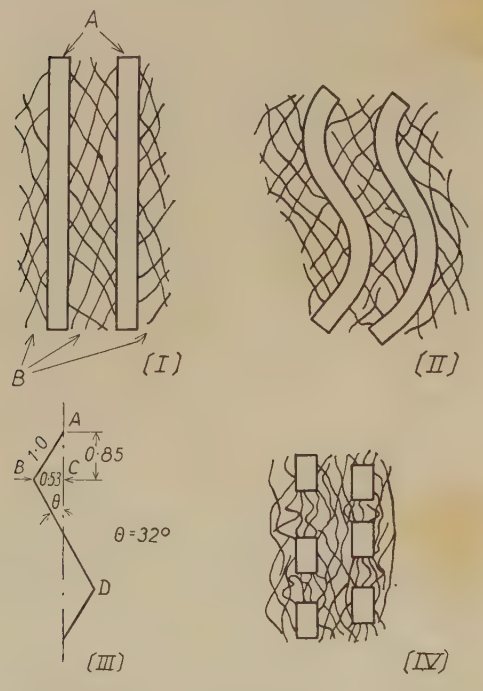


Fig. 3. Diagrammatic representation of microfibrils (*A*) in a matrix (*B*) for a keratin fibre, (i) the fibre uncontracted, (ii) the fibre supercontracted to the end of the first stage in concentrated lithium bromide on the basis of proposition (c), and (iii) the physical dimensions of the distortion necessary for a 15% contraction on the basis of proposition (c), (iv) the fibre at the end of the first stage of supercontraction on the basis of proposition (b)

Elastic Moduli and Degree of Supercontraction

We will now consider in more detail the consequences of accepting mechanism b). Assume that the microfibrils are uniform in structure except for zones of different thermal stability alternating along their length. Assume also that each of the two zone types (*X* and *Y*, see fig. 4) can reach the same percentage supercontraction, and have the same mechanical properties when contracted. Fig. 4 (i) and (ii) respectively illustrate the keratin uncontracted, and at the end of the first stage of supercontraction, when zones of type *X* have contracted. Fig. 4 (iii) illustrates the postulated basic unit of the keratin structure, a zone of type *X* in series with a zone of type *Y*, together with their associated portion of matrix. Let the length of zone *X* be x, and that of zone *Y* be y, while the fraction by which each unit contracts is "c". Then the length of each basic unit at the end of the first stage of contraction will be $y + x\,(1 - c)$ and at the end of the second stage of contraction $(x + y)\,(1 - c)$. [See fig. 4 (iii), (iv) and (v)]. The ratio of the contraction at the end of the

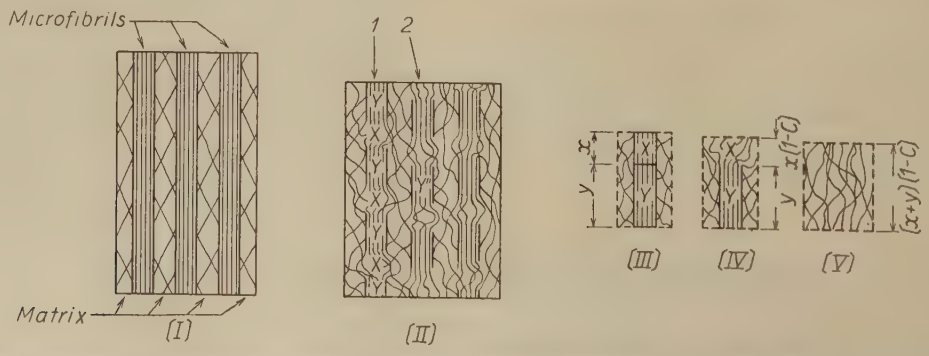


Fig. 4. The structure of the keratin fibre on the basis of proposition (b) and the basic units that must be considered in the discussion of the mechanical properties of the fibre. (i) Fibre uncontracted, (ii) fibre contracted to the end of the first stage of supercontraction in concentrated lithium bromide showing zones *X* in microfibril contracted, and zones *Y* uncontracted. (iii), (iv) and (v) show the basic unit of *X*-, *Y*-zones together with their associated matrix at the three stages of being (iii) uncontracted, (iv) zone *X* with its associated matrix supercontracted and (v) both *X*- and *Y*-zones together with their associated matrices supercontracted

second stage to that at the end of the first stage will be given by

$$R' = \frac{c\,(x + y)}{c\,x} = \left(1 + \frac{y}{x}\right). \qquad [2]$$

At the end of the first stage of supercontraction fig. 4 (ii), both the matrix and zones X have been completely weakened by the lithium bromide. If a force is now applied to the fibre, effectively all the extension will be in the X zones and associated matrix. The Y zones being very much stiffer will not extend and will prevent the matrix in the immediate vicinity from extending. Consider the force per unit extension at the end of the two stages of contraction in terms of the basic units in fig. 4 (iv) and (v). This simplification assumes that at the end of the first stage of supercontraction, negligible overall stress results from the relative strain between zones such as Y' and Y'' in fig. 4 (ii). This assumption can be justified as follows. We assume all microfibrils to be similar, with the same proportion of X and Y zones in each. It follows that two neighbouring microfibrils such as 1 and 2 in fig. 4 (ii) will not move relatively to each other as a whole when strained. Any localised stress arising between such units as Y' and Y'' will be small and will be balanced out internally in the fibre.

If a force F causes a strain "e" in the fully supercontracted unit in fig. 4 (v), it will cause the same strain in zone X of fig. 4 (iv). That is, the ratio of extensions caused by the same force F in the fully supercontracted fibre and in the fibre at the end of the first stage of supercontractions is

$$\frac{e\,(x + y)\,(1 - c)}{e\,x\,(1 - c)} = 1 + \frac{y}{x}.$$

It follows that the ratio of the force per unit extension at the end of the first stage to that for the fully supercontracted fibre is $\left(1 + \frac{y}{x}\right)$.

By definition of the Longitudinal Modulus given earlier $R = \frac{(L.M.)_1}{(L.M.)_2}$ = Ratio of the force per unit extension at the end of the first stage to that for the fully supercontracted fibre.

This means that $R = \left(1 + \frac{y}{x}\right)$ from the series zone model. From equation [2] it follows that for this model $R' = R$. Since experimentally (table 1) $R/R' = 0.96$, the model proposed is certainly compatible with the mechanical properties of the fibre at the end of each of the two stages of supercontraction.

Taking the mean of the two mean values of R and R' in table 1, $\left(1 + \frac{y}{x}\right) = 2.75$

i.e. $\frac{y}{x} = 1.75.$

We find that zones of type X represent about 36% of the average microfibril and zones of type Y about 64%.

The State of the Fully Supercontracted Fibre

As shown in a previous paper (4) a fully supercontracted fibre in concentrated lithium bromide is elastomeric, and it is probable that the polypeptide chains are restricted at "vulcanization" sites only by covalent links.

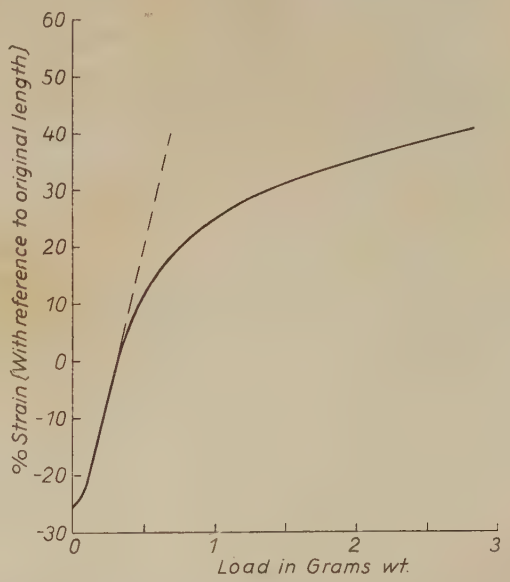


Fig. 5. The load-strain curve of a fibre fully supercontracted (— 26%) in concentrated lithium bromide. The strain was referred to the length of the uncontracted fibre. Uncontracted, the diameter in water of this fibre was 59 microns

In this previous paper, however, it was assumed that the line joining two ends of any elastomeric chain was directed axially along the fibre. On the basis of these assumptions the number of "vulcanized" sites could account for one quarter to one third of the total cystine disulphide links in the keratin structure. If, however, all traces of organisation in the fully supercontracted fibre are lost, and the fibre is considered as a completely random network of chains "vulcanized" at random points along the chain it will be shown in the following analysis that all the cystine disulphide in the keratin structure can be accounted for.

A fully supercontracted fibre has a load extension curve (fig. 5) similar to those il-

lustrated by *Treloar* (13) as theoretical force-extension curves for a network of non-Gaussian chains. The earlier linear portion of this curve corresponds to the longitudinal moduli tabulated for the different fibres in table 1.

This longitudinal modulus, which is an effective *Young*'s modulus for fully supercontracted fibres (referred to the original wet diameter and length of each fibre), has an average value of $8.6 \cdot 10^7$ dynes/cm².

For small extensions corresponding to the earlier linear portion of the force extension curve *Treloar* shows that, if we consider a completely random network,

$$\frac{f}{N\,kT} = \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right). \qquad [3]$$

f = force per unit area (referred to original cross-sectional area),
α = extension ratio,
N = number of chains per unit volume of the network,
k = *Boltzmann's* constant,
T = absolute temperature.

From equation [3]

$$\textit{Young}\text{'s modulus} \simeq 3\,N\,kT$$

i.e.

$$8.6 \cdot 10^7 \simeq 3\,N\,kT$$

where the value of "N" would refer to the number of chains per unit volume of the uncontracted wet fibre since the longitudinal modulus value refers to this state.

Taking

$$T = 293^\circ\ \mathrm{K}$$

and

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16}$$

absolute units, we find

$$N = 0.71 \cdot 10^{21}.$$

The above value of N refers to the wet uncontracted fibre for which the density is 1.27 gm/cc, of which 0.96 gm/cc is keratin, assuming that the water content corresponds to 33% regain. This means that the mass of one chain is $1.3_5 \cdot 10^{-21}$ gms., i.e. the molecular weight per chain is about 810.

The mean residue weight for the polypeptide chain of keratin is 111, so that the above result could be interpreted to mean that there are on an average 7.4 residues between each covalent cross-link. The cystine residue in keratin is the only significant covalent cross-linking unit and occurs with an average frequency of one residue per nine residues in the polypeptide structure, which is in reasonable agreement with the calculated value for covalent cross-links in the fully supercontracted fibre. Further, fig. 6 indicates that a higher longitudinal modulus of the fully supercontracted fibres goes with a lower amount of contraction strain. A higher *Young*'s modulus, as seen from equation [4], means a higher value of N and hence a higher number of cross-linking residues. As shown previously, hair (4), with a higher cystine content than wool, supercontracts substantially less. The evidence is compatible with the postulate that fully supercontracted fibres are elastomers with three-dimensional randomization of polypeptide chains. It should be noted, however, that, if axial organization is not lost completely in the fully supercontracted fibre, a smaller amount of contraction strain could be interpreted to mean a greater amount of residual axial organization in the fibre. This concept could explain the greater supercontraction observed in orthocortex as against paracortex (14). Further, packing difference has been shown to exist between the ortho- and paracortices, the packing being more organised in the paracortex (15, 16).

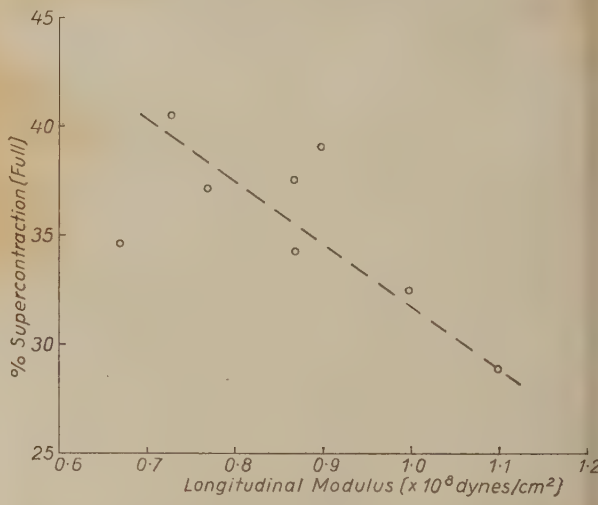


Fig. 6. The relationship for different wool fibres of the longitudinal moduli of fully supercontracted fibres in lithium bromide solution and their corresponding percentage contractions

It is of further interest to note that from *Treloar*'s (13) calculations on a random chain network the maximum extension of a 100 link chain is about 12.5 times its average length in an unstressed state. The maximum extension is proportional to the square root of the number of links in the chain, which leads, for a 7.4 link chain, to an extensibility of 3.4 times its unstressed length. The fully supercontracted fibre unstressed has an average length of 65% of the original uncontracted fibre (see table 1). This means that for the polypeptide network to be fully extended the fibre would be strained to 120% above its

natural length. This agrees with theoretical extensions quoted (17) as corresponding to fully extended polypeptide chains in the β-keratin state when compared with the α-keratin structure.

The Load-Extension Curve

The load-extension curve of single undamaged wool fibres in water at room temperature (fig. 7) has three distinct regions (omitting the decrimping region), the first linear portion up to about 2% strain being known as the *Hookean*-region. Between 2% and 30% strain the fibre extends rapidly for small load increments; this region is referred to as the *Yield*-region. After 30% extension, in the post-*Yield*-region, the force per unit extension becomes greater and remains linear until break. It has been pointed out (18, 19) that, for loads in the *Yield*-region, creep curves are asymptotic to 30% extension, whereas for larger loads, corresponding to the post-*Yield*-region, the first 30% extension occurs

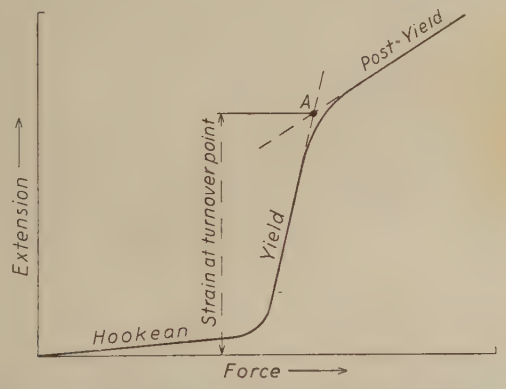


Fig. 7. The force-extension curve for a single keratin fibre in water, indicating the method of measurement of the strain at the turnover point between the yield and post-yield regions

rapidly and the creep curves are asymptotic to extensions of 75–85% (20). The ratio of these two asymptotic extensions is approximately 80/30, i.e. 2.67. A simple explanation is that the first 30% extension is primarily due to extension in *X*-zones and the extension of 30 to 80% is mainly in the *Y*-zones, the matrix of the wet wool fibre being considered to be much weaker than the microfibrils, and hence playing a negligible rôle in the longitudinal mechanical properties of the fibre.

In previous papers (3, 21) it was pointed out that chemical or physical treatments which increase or decrease the temperature at which the strain at the turnover point between the yield and post-yield regions begins to increase (see fig. 7, the strain at point *A*) are also treatments which increase or decrease the rate of supercontraction in lithium bromide in the second stage. This critical temperature corresponded to a second order transition temperature in the stretched wet wool fibre. Interpreted in terms of the series zone model this transition occurs at the temperature at which bonds begin to be sufficiently weakened and steric hindrance removed in zones *Y* and their proximate matrix to allow a lower value of the force per unit extension beyond the 30% strain limit. Obviously, weakening of these bonds and removal of steric hindrance by chemical or physical damage must increase the rate at which *Y*-zones supercontract in lithium bromide and hence increase the rate of supercontraction in the second stage.

Haly and Griffith (14) have shown that to the end of the first stage of supercontraction in concentrated lithium bromide, the fibre may be returned to its original state by washing the fibre in water. Similarly *Speakman* (1) has shown that for extensions up to 30% in water at room temperature the mechanical properties of wool fibres are recoverable. Both these preceding observations indicate that the unfolding of the *X*-zones in the keratin structure, whether by supercontraction or extension of the fibre, is a reversible procedure, and that up to this stage the latent native structure of the fibre is unimpaired.

Again, in the yield region up to the 30% strain level keratin fibres in water (18) act mechanically in a very simple manner and their load, extension, time and temperature behaviour can be explained in terms of a simple *Burte-Halsey* model. This model indicates that in the yield region the opening up of the structure of *X*-zones must be a simple unfolding. There is no indication of side effects such as might be due, for instance, to steric hindrance during the unfolding of the structure. It is probably the simplicity of the unfolding in the *X*-zones which enables refolding (and hence reversibility) to occur without difficulty. On the other hand extension of the *Y*-zones proceeds against steric hindrance and possibly requires bond breakdown as well. This explains why *Speakman* (1) found that fibres extended into the post-yield region could not be relaxed to give the original mechanical properties of the single fibre. The steric hindrance and bond breakdown associated with extension of the *Y*-zones may be

modified in a variety of ways. Iodination or nitration of wool greatly reduces the rate of supercontraction in lithium bromide in the second stage. Reaction of wool with thioglycollic acid at p_H 5 increases this rate. Both of these effects could be interpreted in terms of steric hindrance and bond breakdown in the *Y*-zones or the matrix adjacent to these zones (3). The attachment of iodine or nitro groups to the tyrosine would increase the steric hindrance to movement of this already bulky residue. If then this residue is associated with the *Y*-zones, one would expect an increased difficulty of unfolding of these zones. The removal of disulphide links, however, from the immediate vicinity of the *Y*-zones would assist in the unfolding of these zones.

Other evidence

Bendit (21) has shown from the X-ray diffraction of fibre bundles that during extension the α-pattern disappears continuously with increasing extension starting from zero extension. This observation favours the concept that the microfibril is largely composed of polypeptide chains in the α-helical configuration. During the first stage of supercontraction in lithium bromide the birefringence of the wool fibre disappears (14). Also by using lithium bromide dissolved in deuterium oxide, it has been shown in this laboratory (22) that in the first stage of supercontraction complete hydrogen to deuterium exchange takes place in the main chain amide group. In the normal fibre placed in D_2O this exchange ceases when it has proceeded to about 70% of completion (23). The amide groups of the organised part of the keratin structure remain unexchanged. Assuming that the birefringence of keratin is mainly due to the organised polypeptide chains forming α-helices (24), the former observation means that at the end of the first stage of supercontraction the α-helices have been disorganised. The complete exchangeability of hydrogen with deuterium at this stage reinforces this point. In addition, *Hambraeus* and *Steel* (25) found that as wool was treated in more and more concentrated lithium bromide solutions a concentration was reached at which the α-pattern suddenly disappeared. This concentration was approximately the same as that giving first stage supercontraction. In terms of the series-zone model these results can be explained as follows. At the end of the first stage of supercontraction the lithium bromide solution has penetrated both the *X*- and *Y*-zones and caused the *X*-zones to contract. In the *Y*-zones the α-helices are distorted, but contraction is inhibited by sterically reinforced bonds.

The large mass of detail of mechanical properties, with which the series zones structure for keratin microfibrils appears to be compatible, will be further reinforced by work which has been completed at this laboratory on permanent set in wool fibres. These data will be published shortly.

Summary

The relationship between the amount of supercontraction at the end of the first and final stages of a wool fibre in concentrated lithium bromide, and the mechanical properties of the fibre at these stages in the lithium bromide solution can be explained in terms of a simple structural model. This model requires two types of zones of different thermal stability along the microfibrils in the wool keratin. One of these zones representing about 36% of the microfibril unfolds unimpeded by bulky side chains, and the remaining 64% may be unfolded by overcoming steric hindrance and causing irreversible breakdown of bonds. This zone model can be used to explain the load-extension behaviour of single wool fibres. Further it may be applied to other mechanical behaviour such as creep in the yield and post-yield regions and also the second order transition temperature that has been observed in stretched wool fibres in water.

Zusammenfassung

Der Zusammenhang zwischen den Ausmaßen der Superkontraktion am Schluß des ersten und des endgültig erreichbaren Zustandes einer Wollfaser in konzentriertem Lithiumbromid und den mechanischen Eigenschaften der Faser in diesen zwei verschiedenen Zuständen, gemessen in Lithiumbromidlösung, kann aufgrund eines einfachen Strukturmodells erklärt werden. Dieses Modell verlangt zwei Typen von Zonen verschiedener thermischer Stabilität längs der Mikrofibrillen im Wollkeratin. Eine dieser Zonen, die ungefähr einem Anteil von 36% der Mikrofibrille entspricht, kann sich ungehindert von größeren Seitenketten entfalten. Die verbleibenden 64% können erst nach Überwindung sterischer Hinderungen entfaltet werden, wobei irreversible Auftrennungen von Bindungen erfolgen. Dieses Zonenmodell erlaubt, das Lastdehnungsverhalten einzelner Wollfasern zu erklären. Außerdem kann es auch auf andere Eigenschaften, wie das Kriechen an und oberhalb der Fließgrenze, sowie die Temperatur der Umwandlung zweiter Ordnung, die für gestreckte Wollfasern in Wasser beobachtet worden ist, mit Erfolg angewendet werden.

References

1) *Speakman, J. B.*, J. Text. Inst. **18**, T 431 (1927).
2) *Feughelman, M., A. R. Haly* and *B. J. Rigby*, Text. Res. J. **29**, 311–313 (1959).
3) *Haly, A. R.* and *M. Feughelman* (to be published).
4) *Haly, A. R.* and *M. Feughelman*, Text. Res. J. **27**, 919–924 (1957).
5) *McArthur, L.*, Nature **152**, 38 (1943).
6) *Fraser, R. D. B.* and *T. P. MacRae*, Nature **179**, 732 (1957).

7) *Farrant, J. L., A. L. C. Rees* and *E. M. Mercer*, Nature **159**, 535 (1947).
8) *Jeffrey, G. H., J. Sikorski* and *H. J. Woods*, Proc. Int. Wool Text. Conf. (Aust.) F-130 (1955).
9) *Hess, K., H. Mahl* and *E. Gutter*, Kolloid-Z. **155**, 1–18 (1957).
10) *Feughelman, M.* and *A. R. Haly*, Biochim. Biophys. Acta **32**, No. 2, 596–597 (1959).
11) *Crewther, W. G.* and *L. M. Dowling*, Text. Res. J. (in press).
12) *Feughelman, M.*, Text. Res. J. **29**, 223–228 (1959).
13) *Treloar, L. R. G.*, The Physics of Rubber Elasticity, p. 110 (Oxford 1949).
14) *Haly, A. R.* and *Griffith*, June, Text. Res. J. **28**, 32–40 (1958).
15) *Andrews, M. W.*, Ph. D. Thesis (Leeds 1957).
16) *Rogers, G. E.*, J. Ultrastructure Research (in press)
17) *Pauling, L.* and *B. R. Corey*, Proc. National Acad. of Sci. of U.S.A., Vol. 37, No. 5, pp. 261–271.
18) *Feughelman, M.*, J. Text. Inst. **45**, T 630 (1954).
19) *Peters, L.*, Proc. Int. Wool Textile Res. Conf. (Aust.), D–71–82 (1955).
20) *Ripa, O.* and *J. B. Speakman*, Text. Res. J. **21**, 215–221 (1951).
21) *Bendit, E. G.*, Nature **179**, 535 (1957).
22) *Haly, A. R.*, (unpublished data).
23) *Fraser, R. D. B.* and *T. P. McRae*, J. Chem. Phys. **28**, 1120–1125 (1958).
24) *Fraser, R. D. B.*, Nature **172**, 675 (1953).
25) *Hambraeus, E.* and *R. Steel*, Congrès International des Sciences appliquées à l'Industrie Textile (Gent 1951).

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Tokyo Institut für Technologie, Tokyo (Japan)

Wasseraufnahme in ihrer Beziehung zur zeitlichen Erniedrigung des ζ-Potentials von Fasern in Wasser

Von Kisou Kanamaru

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 7. Oktober 1959)

Bringt man eine feste hochpolymere Substanz in Wasser oder allgemein in eine Flüssigkeit, so nimmt das ζ-Potential, wie die vielen von unserem Laboratorium früher mitgeteilten Arbeiten (1–10) gezeigt haben, zeitlich in der Weise ab, daß die Abnahme durch die Gleichung

$$-d\zeta/dt = k(\zeta - \zeta_\infty) \qquad [1]$$

oder

$$-\ln\left(\frac{\zeta - \zeta_\infty}{\zeta_0 - \zeta_\infty}\right) = kt \qquad [2]$$

ausgedrückt wird, worin ζ_∞ den Wert des ζ-Potentials bedeutet, dem sich die ζ-Potential-Zeit-Kurve asymptotisch nähert, und ζ_0 den Wert gleich nach dem Einbringen der flüssigkeitsfreien festen Phase in die Flüssigkeit.

Außerdem wurde aus der experimentellen Symbasie zwischen dem Sorptionsgrade bzw. der Sorptionsgeschwindigkeit der festen Phase und dem Erniedrigungsgrade des ζ-Potentials $\Delta\zeta = (\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$ bzw. der Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials $-d\zeta/dt$ abgeleitet, daß der Wert $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$ ein Maß für die Sorptionskapazität und $-d\zeta/dt$ für die Sorptionsgeschwindigkeit ist.

In Anbetracht des spärlichen Farbstoff- bzw. Wasseraufnahmevermögens der neuentwickelten Kunstfasern (z. B. Terylen, Orlon, Acrilan usw.) wurden diese früher von uns gefundenen qualitativen Beziehungen neuerdings noch in quantitativer Weise betrachtet und Untersuchungen mit einigen synthetischen Kunstfasern weiter entwickelt.

Experimenteller Teil

I. Die untersuchten Präparate

Außer den früher untersuchten Präparaten, deren Resultate auch in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden sollen, wurden für die vorliegenden Versuche verwendet:

1. Die Polyacrylnitrilfaser (PAN)-Präparate

Als Probe wurden die folgenden sieben Arten von Handelsprodukten verwendet:

PAN-A	PAN-C′
PAN-B	PAN-D
PAN-B′	PAN-D′.
PAN-C	

Die Probe A ist ein aus reinem Acrylnitrilpolymerisat bestehendes Faserprodukt (Orlon), während die Probe D ein durch Mischpolymerisation des Acrylsäurenitril mit kleinen Mengen eines anderen Monomeren (Vinylester) gewonnenes Produkt ist.

Die Produkte B und C sind Produkte, die durch Einbau je einer kleinen Menge irgendeines Monomer mit basischem Charakter (z. B. Vinylpyridin) in die Polyacrylnitrilstruktur gewonnen worden sind; dementsprechend hat jede dieser Proben B und C im Gegensatz zur Probe D einen isoelektrischen Punkt (5,85 bzw. 5,67).

Die Präparate B′, C′ und D′ sind diejenigen Handelsprodukte, die durch Behandeln der entsprechenden Präparate B, C und D jeweils mit einem gleichen Netzmittel gewonnen worden sind.

Alle diese Präparate wurden, nachdem sie wiederholt mit warmem, destilliertem Wasser so lange gewaschen waren, bis die Leitfähigkeit des Wassers, in das die Probe zur Bestimmung des ζ-Potentials eingetaucht

war, bei weiterem Waschen nicht mehr verändert wird, mit Alkohol, dann mit Äther extrahiert, in einem Vakuumtrockenschrank bei 60° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt.

2. Die Polyäthylenterephthalatfaser (Terylen)-Präparate

Zwei typische Handelsprodukte dienten als Probe. Sie wurden, wie oben dargestellt wurde, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser bei 60° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt.

3. Das Polyvinylchloridfaser (PVC)-Präparat

Ein Handelsprodukt, welches in einem Naßspinnverfahren hergestellt worden ist, wurde wie oben gereinigt und in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt.

4. Das Viskosekunstseide-Präparat

Eine Probe von handelsüblicher Viskosekunstseide (120 Denier) wurde, nachdem sie wiederholt mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet worden war, in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt. Dieses Präparat diente als einzige Probe zur Bestimmung des ζ-Potentials nicht in Wasser, sondern in Alkohol, und dessen Erniedrigung mit der Zeit.

II. Die Bestimmung des ζ-Potentials

Die Meßmethodik war die vom Verfasser bereits früher angewandte (14, 15) Strömungspotential-Methode. Nachdem das Präparat in der Strömungspotentialzelle mit Wasser in Berührung gebracht worden war, wurden Messungen des Strömungspotentials sowie der spez. Leitfähigkeit nach verschiedenen Zeiten ausgeführt. Aus den durchschnittlichen Ergebnissen des Strömungspotentials und der spez. Leitfähigkeit wurde das ζ-Potential nach der *Smoluchowski-Helmholtz*schen Gleichung berechnet.

Das ζ-Potential einer Probe (Viskoseseide) gegenüber Alkohol wurde ebenfalls in ganz entsprechender Weise bestimmt.

III. Die Bestimmung des Volumens der sogenannten Grenzflächen-Phase (surfacephase)

Als ein Maß zum Vergleich mit dem Erniedrigungsgrade des ζ-Potentials, $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$, und für den sogenannten *V*-Wert, d. h. das Volumen der Grenzflächenphase von Fasern (17, 18) oder das zur Verfügung der in die Faserstruktur diffundierenden Farbstofflösung stehende Volumen der Fasern, wurde die bei 100% rel. Feuchtigkeit durch die Fasern aufgenommene Wassermenge (bei 25° C) genommen.

IV. Die Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit von Fasern

Die adsorbierte Feuchtigkeitsmenge bei verschiedenen rel. Wasserdampfdrucken wurde nach dem von einem der Autoren früher mitgeteilten Verfahren (19) mit Hilfe der *McBain*schen Sorptionswaage bestimmt.

Bei einigen Proben wurde die zeitliche Veränderung der Feuchtigkeitsaufnahme mit Hilfe der oben genannten Sorptionswaage bei verschiedenen rel. Feuchtigkeiten (47,8–98,1%) verfolgt.

Versuchsergebnisse

Für die Werte des ζ-Potentials und dessen Erniedrigung mit der Zeit wurden die Versuchsergebnisse bei den für die vorliegenden Versuche aufs neue verwandten Präparaten zusammen mit den an verschiedenen Präparaten früher gewonnenen in Tab. 1 und in Abb. 1 graphisch dargestellt.

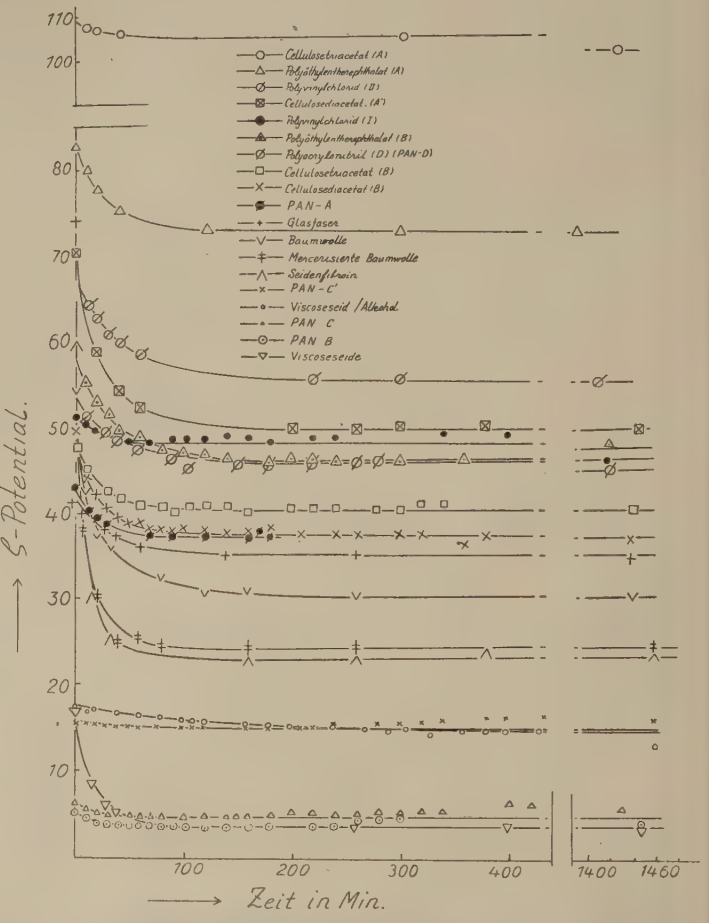


Abb. 1. Die zeitliche Erniedrigung des ζ-Potentials von verschiedenen Fasern in Wasser (eventuell in Äthylalkohol)

Als Wert von ζ_∞ wurde in der vorliegenden Mitteilung derjenige des ζ-Potentials genommen, welcher nach 4–5stündigem Aufbewahren in Wasser experimentell bestimmt wurde; denn die ζ-Potential-Zeit-Kurve nähert sich nach diesem zeitlichen Verlauf beinahe vollständig dem Grenzwert und fängt, wenn man die Probe noch länger im Wasser liegen läßt, an, zuzeiten von dieser asymptotischen Kurventendenz abzuweichen und zwar meistens anzusteigen. (Dies kann wahrscheinlich einer solchen Ursache zu-

Tabelle 1

Wasseraufnahmevermögen der Fasern in der Beziehung zur zeitlichen Erniedrigung des ζ-Potentials

Art der Faser	V-Wert (L/Kg. Faser) (Wasseraufnahme je Kg. Faser in Liter bei 100 Prozent relativer Feuchtigkeit)	ζ-Potential (mV)		Hydratationskapazität (geschätzt aus der zeitlichen Erniedrigung des ζ-Potentials)		Verhältnis $V/h_\infty^{3/2}$ (%)
		ζ_0	ζ_∞	$h_\infty = (\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$	$h_\infty^{3/2}$	
Viscoseseide A (7)	0,45	16,60	3,20	0,80	0,71	64,1
Viscoseseide B (7)	0,40	28,30	8,50	0,70	0,59	67,8
Baumwolle (10)	0,22	54,00	30,20	0,44	0,29	75,8
Mercerisierte (1) Baumwolle	0,33	74,00	24,40	0,67	0,56	58,9
Seidenfibroin (6)	0,28	59,90	23,46	0,61	0,48	58,3
Cellulosediacetat (1) A (CH_3COOH = 50%)	0,14	71,00	50,10	0,40	0,27	51,8
Cellulosediacetat (2) B (CH_3COOH = 53%)	$0,13_7$	49,20	37,50	0,24	$0,11_6$	118,1
Cellulosetriacetat (16) A (CH_3COOH = 59%)	$0,09_0$	47,80	40,20	0,16	$0,06_4$	140,6
Cellulosetriacetat (1) B (CH_3COOH = 62,5%)	$0,01_5$	108,10	100,06	0,07	$0,01_6$	94,0
Cellulosedinitrat (1) (N = 10,2%)	$0,12_1$	45,10	29,80	0,33	$0,19_0$	63,2
Cellulosetrinitrat (1) (N = 13,7%)	$0,03_1$	55,05	49,40	0,09	$0,03_1$	100,0
Polyacrylnitrilfaser						
PAN-A	$0,02_8$	43,00	37,70	$0,14_1$	$0,05_3$	54,4
PAN-B	$0,04_0$	4,99	3,90	$0,21_8$	$0,10_2$	39,2
PAN-B′	$0,03_1$	6,20	5,50	$0,11_3$	$0,03_7$	81,1
PAN-C	$0,05_0$	6,12	4,90	$0,19_9$	$0,08_9$	56,0
PAN-C′	$0,04_2$	15,80	15,00	$0,05_1$	$0,01_2$	(350,0)
PAN-D	$0,03_7$	54,08	47,00	$0,13_1$	$0,04_7$	79,8
PAN-D′	$0,04_0$	54,00	47,70	$0,11_7$	$0,04_0$	100,0
Polyäthylenterephthalat (Terylen)-Faser A	$0,00_5$	81,62	74,20	$0,10_2$	$0,03_2$	15,6
Terylenfaser B	$0,01_7$	58,20	64,20	$0,20_1$	$0,08_6$	19,7
Polyvinylchlorid (PVC)-Faser	$0,01_4$	48,00	51,40	$0,06_6$	$0,01_7$	82,4
Glasfaser	$0,00_5$	41,10	35,19	$0,14_0$	$0,05_2$	9,6
Viscoseseide/Äthylalkohol	$0,01_6$	17,40	14,80	$0,14_9$	$0,05_8$	27,6

geschrieben werden wie z. B. der Aufnahme von Kohlensäure der Luft durch das Wasser oder dem Auflösen von Alkalien des Glasgefäßes in das Wasser.)

Trägt man nun $\log(\zeta - \zeta_\infty)$ gegen die Zeit t auf, so erhält man, wie Abb. 2 zeigt, je eine Gerade für jedes der Präparate, wie man erwarten kann, wenn die Gleichung

$$-d\zeta/dt = k(\zeta - \zeta_\infty) \qquad [1]$$

gilt.

Wenn man nun die Gerade bis an den Punkt extrapoliert, in dem sie die Ordinate (auf der die Werte des ζ-Potentials aufgetragen sind) schneidet, bekommt man den Anfangswert ζ_0 für jede der Proben.

Vergleicht man nun den V-Wert mit dem so erhaltenen $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$ $(= \Delta\zeta)$-Wert für jede der Proben, so sieht man im allgemeinen zwar etwas höhere $\Delta\zeta$-Werte im Vergleich mit den V-Werten, aber doch eine schöne Symbasie zwischen den beiden Werten (siehe Tab. 1).

Diskussion der Ergebnisse

An dieser Stelle ist kurz auf die theoretische Betrachtung dieser symbasischen Beziehung zwischen dem Sorptionsgrade und dem Erniedrigungsgrade des ζ-Potentials der Probe einzugehen.

Nach einem der Autoren (11, 12, 13) wird der Zusammenhang zwischen dem ζ-Potential einer festen Phase gegenüber den einer homogenen Reihe zugehörigen organischen Flüssigkeiten und den dielektrischen Eigenschaften der beiden begrenzenden Phasen durch die empirische Gleichung

$$\zeta = k' \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\varepsilon_f}\right)\left(\frac{\mu}{v}\right)^m \qquad [3]$$

gut ausgedrückt, worin ε die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase, ε_f die der festen Phase, μ das Dipolmoment, v das Molekularvolumen der Flüssigkeit, k' sowie m Konstanten bedeuten.

Wenn man annimmt, daß das von uns behandelte System, Faser/Wasser, eine aus

beiden begrenzenden Dielectricis bestehendes System darstellt, so liegt die Annahme nahe, daß die Gleichung

$$\zeta = K\,(\varepsilon_w - \varepsilon_f)/\varepsilon_w = K\,(1 - \varepsilon_f/\varepsilon_w)\,, \qquad [4]$$

d. h. die *Coensche* Regel gilt, da der (μ/v)-Wert für Wasser immer konstant ist.

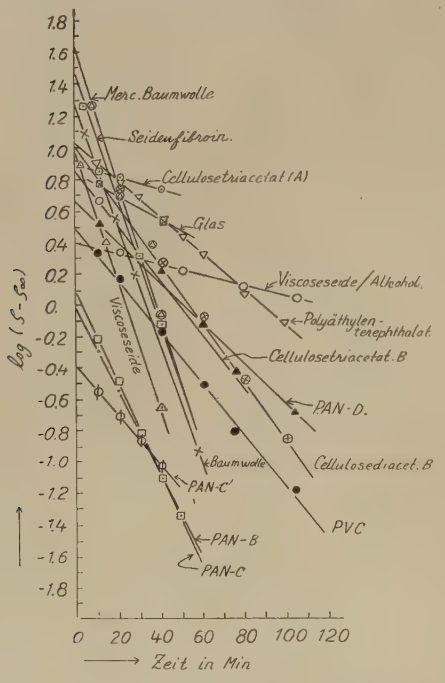


Abb. 2. Änderung von $\log(\zeta - \zeta_\infty)$ mit der Zeit

Unter der Annahme, daß

1. zur Dielektrizitätskonstanten ε_f der Faser, in die eine Menge Wasser aufgenommen worden ist, sowohl die Dielektrizitätskonstante der wasserfreien Faser ε_f^0 wie die des Wassers ε_w in der Weise

$$\varepsilon_f = \varepsilon_f^0\,(1 - h) + \varepsilon_w \cdot h \qquad [5]$$

beiträgt, worin h den Volumenbruchteil des Wassers in der Faser bedeutet, und

2. die Hydratation (im allgemeinen Solvatation) der Fasern nach Art einer monomolekularen Reaktion

$$dh/dt = k_1\,(h_\infty - h) \qquad [6]$$

vor sich geht, so werden aus den Gleichungen [4] und [5] leicht die Beziehungen

$$(\zeta_0 - \zeta_t)/\zeta_0 = h_t \qquad [7]$$

$$(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0 = h_\infty \qquad [8]$$

gewonnen, wobei h_∞ die Hydratations-(Solvatations)kapazität und h_t den Hydratations-(Solvatations)grad der Faser für die Zeit t bedeutet und für ζ_0 die Beziehung

$$\zeta_0 = K\,(1 - \varepsilon_f^0/\varepsilon_w) \qquad [4']$$

gilt.

Ferner läßt sich auch die von einem Autoren früher gefundene empirische Beziehung

$$-d\zeta/dt = k\,(\zeta - \zeta_\infty)$$

aus der Gleichung [6] und [7] leicht ableiten.

Für die Annahme, daß die Sorption der Faser nach der Gleichung [6] verläuft, haben wir aus den experimentellen Resultaten der Sorptionsgeschwindigkeit einen experimentellen Grund erhalten.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, nähert sich jede der für einige Proben erhaltenen Feuchtigkeitsmenge (h)-Zeit (t)-Kurven nach einstündigem Verlauf der Sorption fast dem Grenzwert h_∞.

Trägt man $\log(1 - h/h_\infty)$ gegen die entsprechende Zeit t auf, so erhält man, wie aus

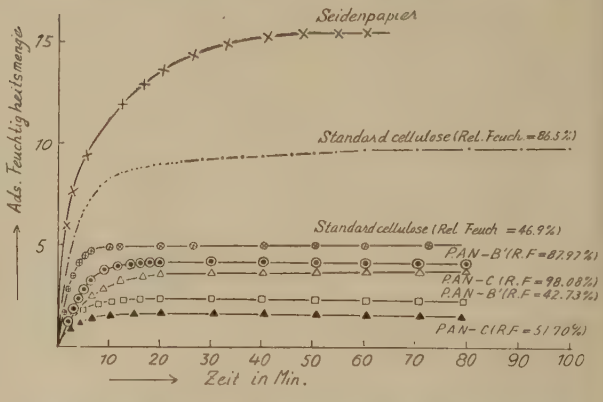


Abb. 3. Die zeitliche Veränderung der Feuchtigkeitsaufnahme, H, von einigen der Faserproben bei verschiedenen rel. Feuchtigkeiten (47,8–98,1%)

Abb. 4 ersichtlich ist, je eine Gerade für jede der h-t-Kurven, mit Ausnahme der Tendenz, daß die in der Nähe des betreffenden Grenzwertes h_∞ erhaltenen h-Werte dazu neigen, von dieser geradlinigen Beziehung abzuweichen, was aber nach der Kurvennatur zu erwarten ist.

Obwohl es etwas gewagt ist anzunehmen, daß die *Coens*che Regel [4] das wahre ζ-Potential ausdrückt und daß für die Dielektrizitätskonstante der befeuchteten Faser die einfache lineare Mischformel [5] gilt, so kann man doch vielleicht annehmen, daß die zeitliche Erniedrigung des ζ-Potentials darauf zurückzuführen ist, daß das Wasser (oder im allgemeinen die Sorptionsflüssigkeit) in die Faserstruktur nach und nach eindiffundiert, so daß die Verschiedenheit der beiden begrenzenden Phasen in ihren dielektrischen Eigenschaften immer mehr verkleinert wird.

Jedenfalls wird, wenigstens von qualitativem Gesichtspunkt aus betrachtet, die symbasische Beziehung zwischen dem Dampf-

aufnahmevermögen und der Erniedrigungstendenz des ζ-Potentials der Fasern an Hand der oben angeführten Überlegungen gut erklärbar.

Nun wollen wir diese Beziehung mehr aus quantitativem Gesichtspunkt betrachten.

Wie aus Tab. 1 und aus Abb. 5 ersichtlich ist, sind im allgemeinen die V-Werte, also die der direkt beobachteten Sorptionsmenge, mit Ausnahme von einigen Resultaten, etwas höher als die entsprechenden h_∞-Werte, also die der aus dem Erniedrigungsgrade des ζ-Potentials geschätzten Wassermenge.

Einer der Gründe dafür ist vermutlich in folgendem zu suchen: in Anbetracht dessen, daß man das ζ-Potential experimentell unter Anwendung der der relativen Bewegung der beiden begrenzenden Phasen zugeschriebenen elektrokinetischen Erscheinungen erhält, ist

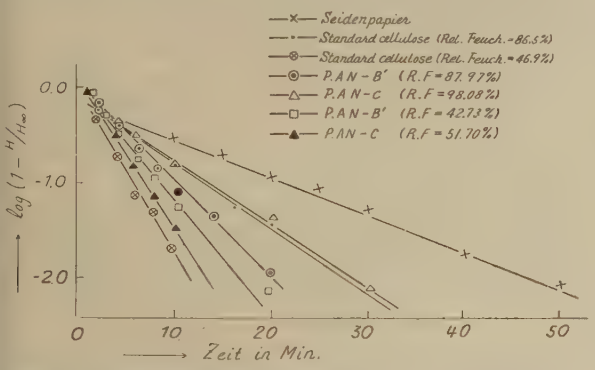


Abb. 4. Änderung von $\log(1 - h/h_\infty)$ (h_∞ = Grenzwert der aufgenommenen Wassermenge)mit der Zeit

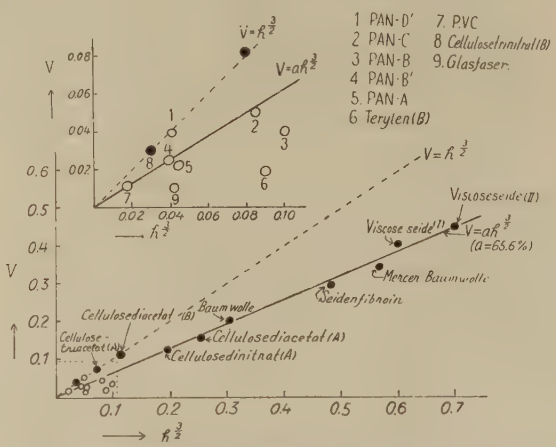


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der bei 100% rel. Feuchtigkeit aufgenommenen Wassermenge V und dem Wert $h^{3/2}$

es plausibel, daß an der durch das ζ-Potential geschätzten Wassermenge h_∞ nur die Oberflächenschicht der Faser beteiligt ist, d. h. der h_∞-Wert nicht einen Volumenbruch des aufgenommenen Wassers im ganzen Faserkörper, sondern nur einen Oberflächenbruchteil des Wassers an der Faseroberfläche darstellt.

Wenn dies der Fall ist, kann man, in der Annahme, daß das Wasser ganz homogen über die Faserstruktur verteilt ist, davon ausgehen, daß der $h^{3/2}_\infty$-Wert den Volumenbruchteil des Wassers darstellt.

Trotz dieser Umrechnung sind dennoch die $h^{3/2}_\infty$-Werte im Vergleich mit den V-Werten, mit Ausnahme einiger abweichender Resultate, noch immer etwas höher.

Dies spricht vermutlich dafür, daß die obengenannte Annahme von homogener Wasserverteilung nicht zutrifft und daß Wasser im allgemeinen an der Oberflächenschicht der Faser sich zu verdichten geneigt ist. Wenn dies der Fall ist, müßte der Wert $V/h^{3/2}_\infty$ ein Maß sein für die Gleichmäßigkeit (bzw. Ungleichmäßigkeit) der Verteilung des Wassers in der Faser, wobei die $V/h^{3/2}_\infty$-Werte, welche kleiner als 100% sind, die relative Verdichtung des Wassers an der Faseroberfläche und die größeren die im Faserinneren bedeuten.

Gemäß dieser Überlegung sind gerade die ausnahmsweise kleinen $V/h^{3/2}_\infty$-Werte sowohl der Terylenfaser wie der Glasfaser in Anbetracht der wasserdichtesten Struktur dieser beiden Fasern unter den für die vorliegende Arbeit angenommenen Fasern zu erwarten.

Bei den PAN-Fasern sind in Tab. 1 die Resultate für drei Paare dieser Fasern wiedergegeben, wobei in jedem Paar die mit demselben Netzmittel nachbehandelte Faser mit der damit nicht nachbehandelten verglichen ist.

Daß die nachbehandelte Faser im Vergleich mit der nicht nachbehandelten immer etwas (höhere mehr als 100%) $V/h^{3/2}_\infty$-Werte zeigt, ist auch nach der obigen Überlegung unter Berücksichtigung der Benetzungswirkung des Netzmittels zu erwarten.

Daß die PAN-Fasern mit isoelektrischem Punkt (PAN-Faser-Präparat B, B', C und C') im Vergleich mit Fasern ohne isoelektrischen Punkt (Präparat D und D') weit niedrigere $V/h^{3/2}_\infty$-Werte zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß die Gelstruktur der Faser, deren ζ-Potential in Wasser sehr hoch ist, wegen der zwischen den inneren Oberflächen wirksamen elektrostatischen Abstoßung etwas aufgelockert ist, während bei der Faser mit isoelektrischem Punkt diese Abstoßungsstärke sich vermindert, und zwar die Struktur gerade im isoelektrischen Punkt die

dichteste Packung, d. h. das Quellungsminimum zeigt; hierbei muß man berücksichtigen, daß die isoelektrischen Punkte der obengenannten Fasern (5,85 bzw. 5,67) gerade nahe dem p_H-Bereich des gewöhnlichen, destillierten kohlensäurehaltigen Wassers liegt.

Während die $V/h_\infty^{3/2}$-Werte der stark polaren Naturfasern sowie Hydratzelluloseproben im Bereich von 60–70% liegen, zeigen im allgemeinen die Zelluloseesterfasern merkwürdigerweise etwas höhere $V/h_\infty^{3/2}$-Werte, was nach der oben angegebenen Auffassung dafür spricht, daß Wasser noch leichter in das Faserinnere als es in der Faseroberflächenschicht eindringt.

Aus Mangel an experimentellen Tatsachen kann noch kein definitiver Beweis für diese Deutung gegeben werden.

Nun wenden wir uns den Ergebnissen bei den absoluten Werten des ζ-Potentials zu.

Bei dem Grenzwerte ζ_∞ sowie dem Ausgangswert ζ_0 stehen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im allgemeinen mit der durch den Autor früher abgeleiteten Regel (1–10) gut in Übereinstimmung; es gilt also eine allgemeine Tendenz, daß der Grenzwert des ζ-Potentials ζ_∞ um so höher ist, je niedriger der Sorptionsgrad der Faser ist. Da bei diesen hydrophilen Fasern der Erniedrigungsgrad $\Delta\zeta$ immer sehr niedrig ist, ist auch der Anfangswert ζ_0 wie der Grenzwert ζ_∞ um so höher, je niedriger der Sorptionsgrad der Faser ist. Da aber bei hydrophilen, stark polaren Fasern im Gegenteil die Erniedrigung $\Delta\zeta$ immer sehr groß ist, ist der Anfangswert ζ_0 auch sehr hoch – eventuell so hoch wie derjenige der hydrophoben Fasern –, obwohl ζ_∞ eher niedrig ist.

Im Fall der mit isoelektrischem Punkt versehenen Fasern ist nicht nur der Erniedrigungsgrad $\Delta\zeta$ sondern auch der absolute Wert, ζ_0 sowie ζ_∞, sehr klein.

Wenn man annimmt, daß bei den von uns behandelten Systemen Fasern/Wasser, wobei als die die Fasern begrenzende Flüssigkeit immer Wasser verwandt worden ist, die Gleichung

$$\zeta_0 = K\,(1 - \varepsilon_f{}^0/\varepsilon_w) \qquad [4']$$

eine exakte Beschreibung des ζ-Potentials wiedergibt, ist es sehr schwer erklärbar, warum sich so abweichende ζ_0-Werte zeigen, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, da kaum zu erwarten ist, daß die von uns verwandten Fasermaterialien so abweichende Werte der Dielektrizitätskonstante aufweisen.

Obwohl es sehr plausibel ist anzunehmen, daß für das ζ-Potential die Verschiedenheit der beiden begrenzenden Phasen in ihrer dielektrischen Eigenschaft eine entscheidende Rolle spielt, ist es noch fraglich, ob die in der Literatur behandelten Werte von Dielektrizitätskonstanten die wahre dielektrische Eigenschaft der Grenzschicht selbst gut darstellen. Es wäre möglich, daß die Dielektrizitätskonstante der Grenzflächenschicht etwas anders ist als die des Phaseninneren.

Die Frage des Mechanismus der Entstehung des ζ-Potentials, insbesondere desjenigen ζ-Potentials, dessen Ursprung in der Dipoldoppelschicht, d. h. in der nur aus Dipolen bestehenden Doppelschicht liegt, wurde vorläufig offengelassen. Ihre Beantwortung soll an Hand von weiteren Messungen bei verschiedenen Systemen, flüssig/festen Dielectricis, versucht werden. Für die absoluten Werte des ζ-Potentials ist also in dieser Arbeit nur eine qualitative Betrachtung vorgenommen worden, eine quantitative Untersuchung dafür ist im Gang und wird später veröffentlicht werden.

An der vorliegenden Arbeit haben sich *Naoshi Tajima* und *Takayoshi Nakamura* beteiligt; sie beide haben einen großen Teil der Messungen ausgeführt, wofür ich ihnen meinen herzlichen Dank ausspreche.

Zusammenfassung

1. Es wurde immer eine gute Symbasie gefunden zwischen der bei 100% rel. Feuchtigkeit adsorbierten Feuchtigkeitsmenge V von Fasern und dem Erniedrigungsgrad des ζ-Potentials, $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$, wobei ζ_0 den Wert des ζ-Potentials gleich nach dem Eintauchen der wasserfreien Fasern in Wasser und ζ_∞ den Wert des ζ-Potentials, dem sich die ζ-Potential-Zeit-Kurve asymptotisch nähert, bedeuten.

2. Unter der Anahme, daß die Gleichung $\zeta = K\,(1 - \varepsilon_f/\varepsilon_w)$ eine Beschreibung des ζ-Potentials wiedergibt, wobei ε_f die Dielektrizitätskonstante der Faser, ε_w die des Wassers und K eine Konstante bedeuten, daß für die Dielektrizitätskonstante der befeuchteten Faser eine einfache lineare Mischformel gilt und daß die Wasseraufnahme der Faser nach Art einer monomolekularen Reaktion vor sich geht, wurde versucht, einen quantitativen Ausdruck für die oben genannte Symbasie ausfindig zu machen. Es wurden die von uns früher erhaltenen empirischen Beziehungen

$$-d\zeta/dt = k\,(\zeta - \zeta_\infty)$$

und

$$(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0 = h_\infty$$

theoretisch abgeleitet, worin h_∞ die Hydratationskapazität der Oberflächenschicht der Faser bedeutet.

3. Der Wert $V/h_\infty^{3/2}$ stellt ein Maß dar für die Gleichmäßigkeit (bzw. Ungleichmäßigkeit) der Verteilung des Wassers in der Faser, wobei die $V/h_\infty^{3/2}$-Werte, welche kleiner als 100% sind, die relative Verdichtung des Wassers an der Faseroberfläche und größere die im Faserinneren bedeuten.

Schrifttum

1) *Kanamaru, K.*, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936).
2) *Kanamaru, K.* und *S. Ueno*, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937).
3) *Kanamaru, K., T. Takada* und *K. Maeda*, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).
4) *Kanamaru, K., T. Takada* und *K. Maeda*, Z. phys. Chem. (A) **182**, 278 (1938).
5) *Kanamaru, K.* und *T. Takada*, Z. phys. Chem. (A) **184**, 179 (1939).
6) *Takada, T.* und *K. Kanamaru*, Kolloid-Z. **87**, 68 (1939).
7) *Kanamaru, K.* und *T. Takada*, Z. phys. Chem. (A) **186**, 1 (1940).
8) *Takada, T.* und *K. Kamanaru*, Kolloid-Z. **90**, 178, (1940).
9) *Kanamaru, K., T. Takada* und *E. Wada*, Kolloid-Z. **90**, 183 (1940).
10) *Kanamaru, K.* und *T. Takada*, Kolloid-Z. **90**, 315 (1940).
11) *Kanamaru, K.* und *T. Takada*, Kolloid-Z. **86**, 77 (1939).
12) *Kanamaru, K.* und *T. Takada*, Kolloid-Z. **86**, 86, (1939).
13) *Kanamaru, K.*, und J. *Chao*, Kolloid-Z. **84**, 85 (1938).
14) *Kanamaru, K., T. Takada* und *K. Aikawa*, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).
15) *Kanamaru, K.* und *S. Otha*, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) **60**, 452 (1957).
16) *Kanamaru, K.* (unveröffentlicht).
17) *Vickerstaff, T.*, The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed. 113, 194 (Edinburgh 1954).
18) *Neale, S. M.* und *W. A. Stringfellow*, Trans. Farad. Soc. **29**, 1167 (1933).
19) *Kanamaru, K.*, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) **35**, 815 (1932).

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies on Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol

By Yōichi Ishida, Yūjirō Takada and Motowo Takayanagi

With 10 figures and 2 tables

(Received November 2, 1959)

Introduction

Holzmüller (1) measured tan δ of polyvinyl alcohol at a fixed frequency and found a dielectric absorption. The authors prepared the samples of the various degree of crystallinity by heat-treatment of polyvinyl alcohol and measured the dielectric behavior of those samples over a wide frequency range at various fixed temperatures and investigated the effect of the change of the degree of crystallinity on the dielectric behavior of polyvinyl alcohol.

Experimental

The preparation of the samples

The samples used were prepared from the powder of polyvinyl alcohol, average degree of polymerisation of which was 1460. The powder is dissolved into hot water, the insoluble fraction is removed and the solution is poured on the glass plate floating on mercury. Thereafter, the water of the solution is very slowly vaporized and the films of polyvinyl alcohol are prepared. The films obtained are set in the frames and are dried over the phosphorus pentoxide at room temperature unde 10^{-3} mm Hg for a week. These samples are heat-treated in the paraffin bath. After the paraffin stuck to these samples in the course of heat-treatment is removed, they are dried over the phosphorus pentoxide at 50° C under 10^{-3} mm Hg for two weeks. Before the measurement, the silver is spattered on the surfaces of each films as electrodes and as guard ring.

The degree of crystallinity of polyvinyl alcohol can be calculated from its density by the following equation (2)

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{x}{1.345} + \frac{1-x}{1.269}$$

where ϱ is the density of the sample and x is the degree of crystallinity. The density and the degree of crystallinity are shown in table 1.

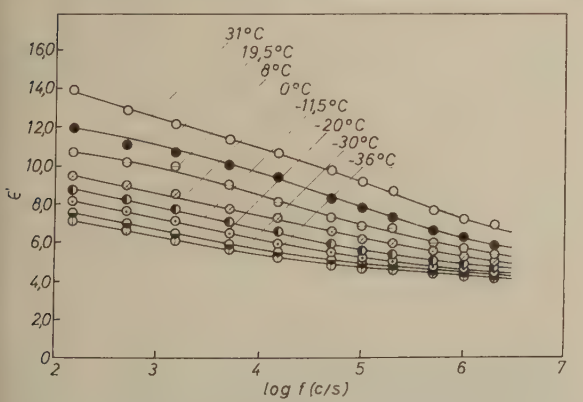


Fig. 1. Frequency dependence of ε' at various temperatures for material, not heat-treated

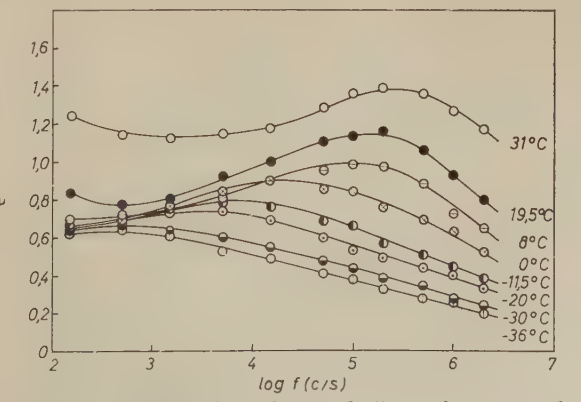


Fig. 2. Frequency dependence of ε'', not heat-treated material

Table 1
Density and the Degree of Crystallinity

Sample	Density	The degree of crystallinity
not heat-treated	1.296	0.37
heat-treated at 140° C	1.301	0.49
heat-treated at 180° C	1.312	0.58

Apparatus and Measurement

As polyvinyl alcohol is very hygroscopic, scrupulous care was paid to humidity. The apparatus and measuring method were similar to those adopted in the previous report (3).

Results and Discussion

The frequency-dependence of ε' and ε'' for each sample at various fixed temperatures are shown in figs. 1, 2, 3 and 4.

In these cases, only the β-absorption could be observed, while the α-absorption was masked by low frequency conduction.

In order to investigate the temperature-dependence of the magnitude and the shape of the dielectric absorption and the effect of crystallization to the dielectric behavior, the

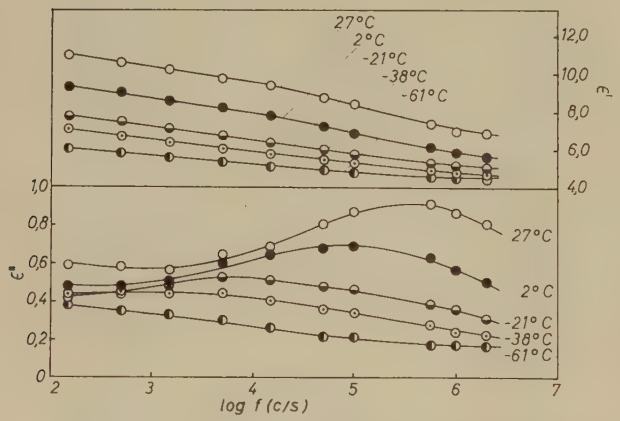


Fig. 3. ε' and ε'' as function of frequency, material heat-treated at 140° C

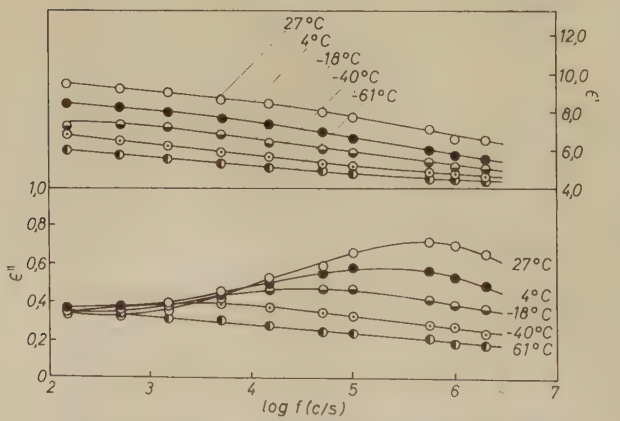


Fig. 4. ε' and ε'' as function of frequency, material heat-treated at 180° C

Cole and *Cole*'s circular arc law (4) is applied to these data. As shown in fig. 5, the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ which represents the magnitude of the dielectric absorption is, determined from the length of the chord of the arc and the value of $\bar{\beta}$ which represents the shape of the dielectric absorption, is determined from the angle between the radii of the arc drawn to the points ε_0 and ε_∞ from the center of the circle (3).

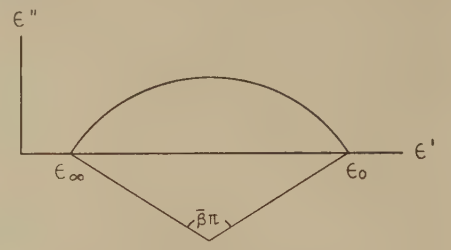


Fig. 5. *Cole*-plot: definition of $\bar{\beta}$

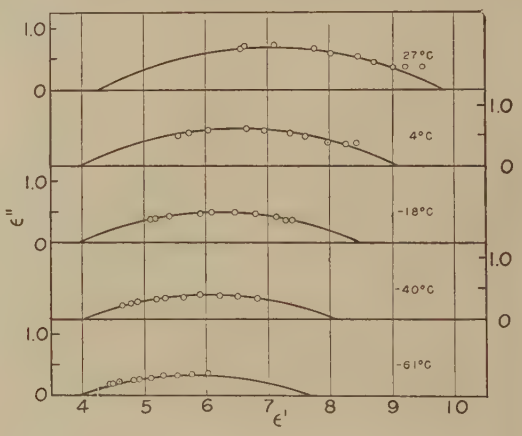


Fig. 6. *Cole*-plots for the samples, heat-treated at 180° C

The result of the *Cole*'s plot for the sample heat-treated at 180° C is shown in fig. 6. The cases for the other samples are similar to the sample heat-treated at 180° C. The temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ obtained from the *Cole*'s arc for each sample are respectively shown in figs. 7 and 8. Both values of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ increase with the rise of temperature. The increasing rate of their values increases with the rise of temperature. The similar behavior was also observed for those of the $\bar{\beta}$-absorption of polyvinyl chloride and Nylon 6 (5).

In order to calculate the apparent activation energy for the dielectric absorption, as shown in fig. 9, $\log f_m$ is plotted against the reciprocal of absolute temperature, where f_m is the frequency corresponding to loss

maximum. In the case of polyvinyl alcohol, the determination of f_m is difficult, as the loss curve is broad. Therefore, the determination of f_m is done by using the result of the *Cole*'s plot (3).

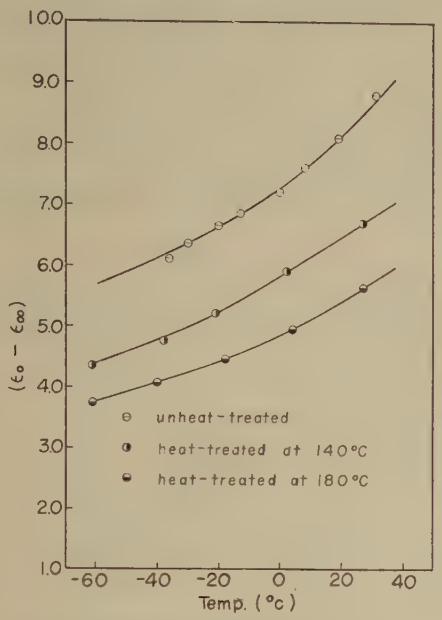


Fig. 7. Temperature-dependence of $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$

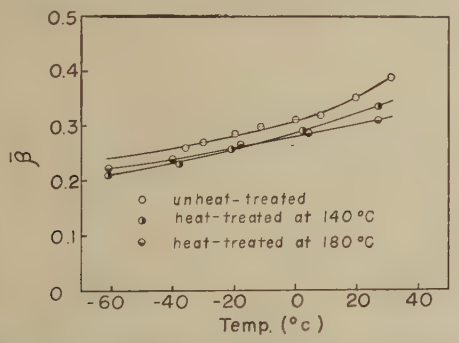


Fig. 8. Temperature-dependence of $\bar{\beta}$

The activation energies obtained from the slopes of the part of straight lines in fig. 9 are shown in table 2.

Table 2

Apparent activation energy

Sample	Apparent activation energy
not heat-treated	13.8 kcal/mole
heat-treated at 140° C	13.2 kcal/mole
heat-treated at 180° C	12.5 kcal/mole

As shown in fig. 9, the plots of log f_m *vs.* $1/T$, deviate from straight lines at higher temperatures. Such phenomenon was seen in the β-absorption of Nylon 6 (5) and cellulose (3). The cause of this phenomenon seems to be connected with the increase of low frequency conduction and the transition phenomenon, but the reason for this deviation is not yet clarified.

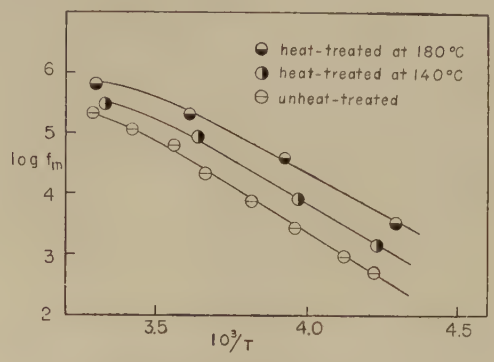


Fig. 9. Plot of log f_m vs. $1/T$

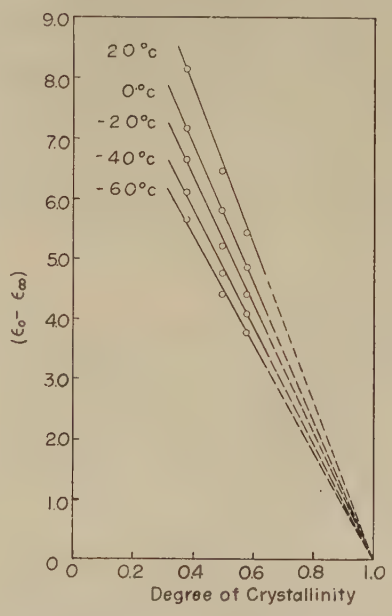


Fig. 10. Cristallinity vs. $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ for different temperatures

The effects of the change of crystallinity given by the dielectric behavior will be discussed as follows from the view point of the change of the apparent activation energy, the value of $\bar{\beta}$ and the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$.

As shown in table 2, there is no great difference in the apparent activation energy of three samples. The f_m of the sample not heat-treated is, however, larger than that of the sample heat-treated when they are compared at any definite temperature.

When the value of $\bar{\beta}$ is compared at any definite temperature, the value of the not heat-treated sample, is a little larger than

that of the heat-treated sample, but the great difference is not to be found among them, that is, the change of the degree of crystallinity has no great effect upon the shape of the β-absorption.

At last, in order to discuss the effect upon the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, the values of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ at $-60°$ C, $-40°$ C, $-20°$ C, $0°$ C and $20°$ C for each sample are determined from fig. 7 and these values are plotted against the degree of crystallinity of the three samples in fig. 10. As shown in fig. 10, each plot of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ vs. the degree of crystallinity at a fixed temperature decreases linearily with the increase of the degree of crystallinity.

The value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ represents the magnitude of polarization and is proportional to the concentration of the dipoles which contribute to the dielectric absorption (6). The above mentioned fact, therefore, suggests that the dipoles in the amorphous region chiefly contribute to the dielectric absorption. The fact that the increase of the degree of crystallinity causes the decrease of the magnitude of the dielectric absorption is also observed in the semi-crystalline polymers such as polyethylene terephthalate (7), polymonochlorotrifluoroethylene (8) and cellulose (3).

Acknowledgement

The authors wish to express their gratitude to Prof. *F. Irie* and Prof. *T. Tanaka* of Kyushu University for the interest and advices during the performance of their research. The authors wish to aknowledge the kindness of Nippon Gosei Co. Ltd. for providing them with polyvinyl alcohol.

Summary

Three samples of polyvinyl alcohol having different degree of crystallinity were prepared by heat-treatment. The frequency characteristics of three samples of those samples were measured over frequencies from 100 c/s to 2 M c/s at various temperatures, and only the β-absorption could be observed, while the α-absorption was masked by the low frequency conduction.

With the increase of temperature, the magnitude of the β-absorption became larger and the shape of the β-absorption became sharper in the measurement of all samples. The change of the degree of crystallinity had no great effect upon the apparent activation energy for dielectric response and the shape of the β-absorption. The effect of the change of the degree of crystallinity on the dielectric behavior, however, was found in the fact that the magnitude of the β-absorption, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, linearly decreases with the increase of the degree of crystallinity. This fact suggests that the dipoles in the amorphous region will chiefly contribute to the dielectric absorption in the semi-crystalline polymers.

Zusammenfassung

Drei Proben von Polyvinylalkohol mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad wurden durch Wärmebehandlung präpariert. Die Frequenzcharakteristiken dieser drei Proben wurden im Bereich zwischen 100 Hz und 2 MHz bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei nur die β-Absorption beobachtet werden konnte, während die α-Absorption durch Niederfrequenzleitfähigkeit maskiert war.

Mit steigender Temperatur wird die β-Absorption stärker und in der Form schärfer für alle Proben. Die Änderung des Kristallinitätsgrades hat kaum eine Auswirkung auf die scheinbare Aktivierungsenergie für dielektrische Relaxation und auf die Form der β-Absorption. Änderung des Kristallinitätsgrades macht sich dagegen in der Größe der β-Absorption bemerkbar, und zwar nimmt $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ linear mit steigender Kristallinität ab. Diese Tatsache läßt vermuten, daß hauptsächlich die Dipole im amorphen Anteil zur dielektrischen Absorption in partiell kristallinen Hochpolymeren beitragen.

References

1) *Holzmüller, W.*, Kunststoffe **30**, 177 (1940).
2) *Sakurada, I., K. Nukushina* and *Y. Sone*, Chem. High Polymers **10**, 277 (1959).
3) *Ishida, Y., M. Yoshino, M. Takayanagi* and *F. Irie*, J. Apple. Polymer Sci. **1**, 227 (1959).
4) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
5) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
6) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (London 1948).
7) *Reddish, W.*, Trans. Faraday Soc. **46**, 459 (1950).
8) *Nakajima, T.* and *S. Saito*, J. Polymer Sci. **31**, 423 (1958).

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies on Dielectric Properties of Polyvinylidene Chloride*)

By Yōichi Ishida, Mitzuyoshi Yamamoto and Motowo Takayanagi

With 7 figures

(Received November 17, 1959)

Introduction

In the previous report (1), the authors investigated the dielectric properties of polyvinyl chloride. In this report, the dielectric properties of polyvinylidene chloride are investigated and the differences between these dielectric properties are discussed, from the view-point of their chemical structure.

Experimental

The sample is prepared by moulding and contains 10% phenylglycidylether. The thickness of sample is

*) Containing **10%** **phenylglycidylether.**

0.3 mm and the diameter is 5 cm. This sample is dried at 60° C under 10^{-3} mm Hg for a week. Before measurement, silver is spattered on the surface of the sample as electrodes and a guard ring. Dielectric measurement is made over a frequency range from 100 c/s to 2 Mc/s by the mutual inductance bridge (2). The method of measurement is similar to that of the previous report (3).

Results

The frequency-characteristics of ε' and ε'' of polyvinylidene chloride are shown in figs. 1 and 2. In the range of frequencies from 100 c/s to 2 M/cs and temperatures from

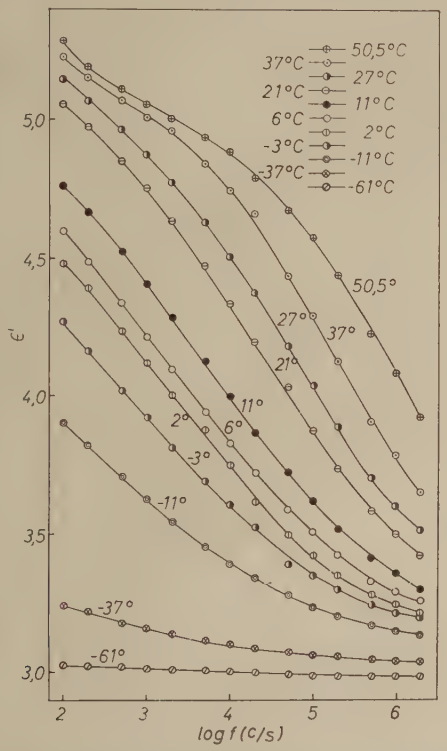


Fig. 1. Frequency-dependence of ε' at various temperatures for polyvinylidene chloride investigated

– 60° C to 50° C, only one dielectric absorption could be observed. At lower temperatures, something like the tail of the different dielectric absorption was seen at higher frequencies, but the location of the loss maximum could not be observed at the temperatures reached by the mixture of solid carbon dioxide and alcohol.

In order to discuss quantitatively the magnitude and the shape of the dielectric absorption, *Cole-Cole*'s circular arc law (4) is applied to the data. The results of the *Cole*'s plots at each temperature are shown in fig. 3. The value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ represents the magnitude of the dielectric absorption and the value of $\bar{\beta}$ represents the shape of the dielectric absorption. The larger $\bar{\beta}$ corresponds the sharper dielectric absorption.

The values of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ determined from the *Cole*'s arc, are plotted against temperatures in fig. 4.

As at the temperatures under – 3° C, the location of loss maximum moves out from the measurement range, it is impossible to draw the *Cole*'s arcs. Considering however, that at very low temperature, the

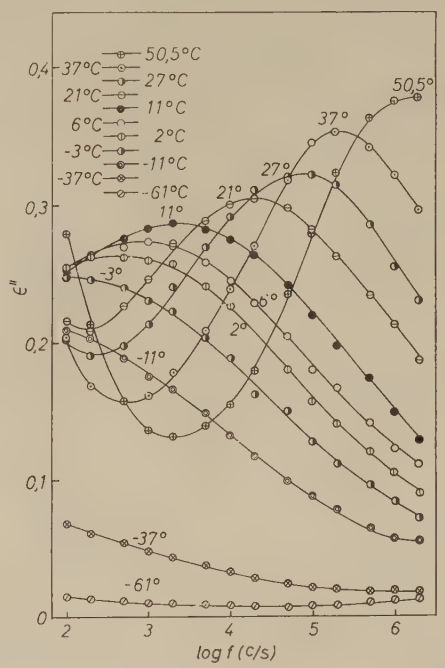


Fig. 2. Frequency-dependence of ε'' at various temperatures for polyvinylidene chloride investigated

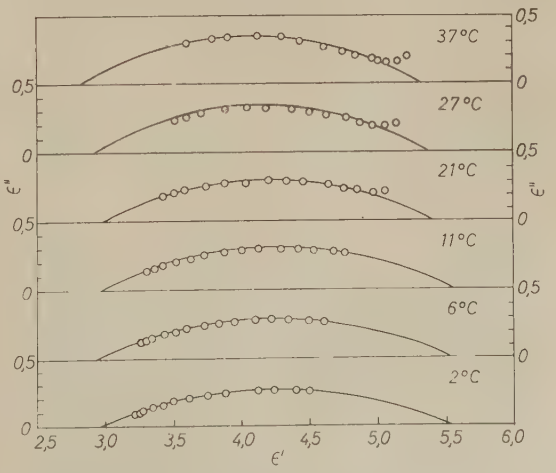


Fig. 3. *Cole-Cole*'s plots at various temperatures for polyvinylidene chloride

slope of the curve of ε'' vs. log f becomes very small and the values of ε' and ε'' become very small, it is expected that at very low temperature, the value of $\bar{\beta}$ will reach zero and the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ will reach zero through a maximum value.

In order to calculate the apparent activation energy for the dielectric absorption, the logarithms of the frequency corresponding to loss maximum are plotted against the reciprocals of absolute temperature in fig. 5.

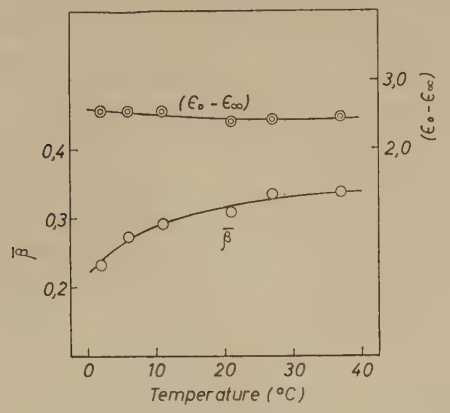


Fig. 4. Temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ for polyvinylidene chloride

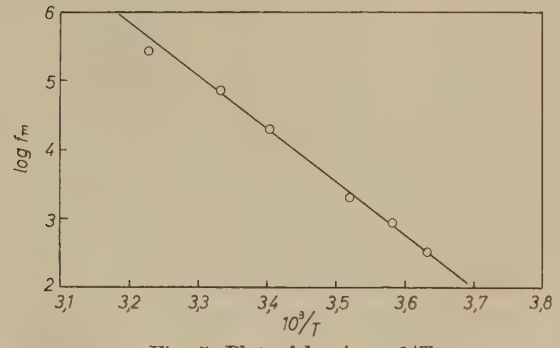


Fig. 5. Plot of log f_m vs. $1/T$

The plot deviates from the straight line at higher temperatures. The approximate linear line gives apparent activation energy = 35.4 kcal/mole.

Discussion

In the case of polyvinylidene chloride, as in the case of polyvinyl chloride, the two dielectric absorptions could not be measured, but only one could be done. It is, however, expected that another dielectric absorption will be found, if the range of measurement is developed.

In order to compare the dielectric absorptions of polyvinylchloride (1) and polyvinylidene chloride, the curves of ε'' vs. temperature at the constant frequency (= 100 c/s) are plotted in fig. 6. At first, it must be considered, whether the dielectric absorption of polyvinylidene chloride corresponds to the α-absorption or the β-absorption of polyvinyl chloride.

Considering that the α-absorption of polyvinyl chloride is due to the dipolar orientation related to segmental movement, it will be reasonable to make the dielectric ab-

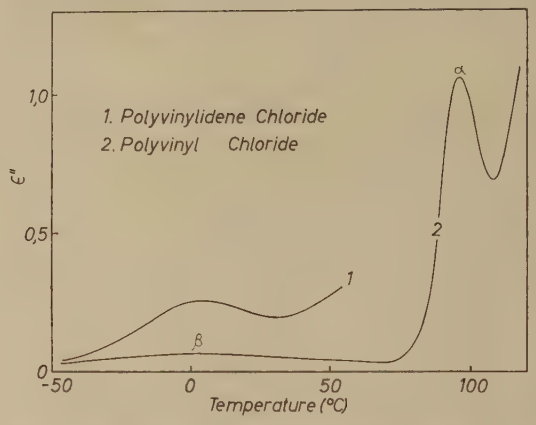


Fig. 6. Curves of ε'' vs. temperature at 100 c/s for polyvinylidene chloride and polyvinyl chloride

sorption of polyvinylidene chloride correspond to the α-absorption of polyvinyl chloride, although the temperature of loss maximum for polyvinylidene chloride in fig. 6 is much lower than the α-absorption of polyvinyl chloride. The reason is that according to *Würstlin* (5), the glass transition temperature of polyvinylidene chloride is about 90° lower than that of polyvinyl chloride, and also that great decrease of the modulus of polyvinylidene chloride occurs in much lower temperature than that of polyvinyl chloride (6), which is suggestive of the possibility of the micro-brownian motion of polyvinyl chloride, occuring in much lower temperature than that of polyvinyl chloride. On the other hand, the author's view-point will be supported that temperature-dependence of β and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ of the dielectric absorption of polyvinylidene chloride is similar to that of the α-absorption of polyvinyl chloride (1).

In the next place, the dielectric absorptions of polyvinylidene chloride and polyvinyl chloride are compared in relation to their chemical structures.

The magnitude of the dielectric absorption is represented by the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$.

The value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ is proportional to the square of the dipole moment μ, the number of the dipole moment per unit volume N and the reciprocal of absolute temperature $1/T$ (7), that is, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \sim N\,\mu^2/T$ [1].

The value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ of polyvinylidene chloride is about 2.6 $\sim$ 2.4 in the temperatures of 0° C $\sim$ 40° C, as shown in fig. 4, while that of polyvinyl chloride (1) is about 8.5 $\sim$ 6.5 in the temperatures of 100° C $\sim$ 130° C. As $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ depends on temperature, the comparison should be done at the same temperature. Such comparison, however, is impossible, because the dielectric absorption of polyvinylidene chloride moves out from the range of measurement at higher temperatures above 50° C. In order to compare them, therefore, there is nothing but to correct the effect of temperature for the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$. When the correction of $1/T$ is done, the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ of polyvinylidene chloride becomes still smaller than that of polyvinyl chloride.

This will be explained in the following. The resultant dipole moment of polyvinylidene chloride, as pointed out by *Würstlin* (5), is smaller than that of polyvinyl chloride, because the C – Cl dipoles attached to the same carbon atom are partially compensating each other. Accordingly, as understood from equation [1], the smaller value of μ will be one of the reason why the value of polyvinylidene chloride is smaller.

On the other hand, in the semi-crystalline polymer, the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ decreases linearly with the increase of crystallinity (8). This fact seems to be due to the decrease of N in equation [1], that is, the number of the dipoles which contributes to the dielectric absorption per unit volume by the crystallization. It seems, therefore, that the better crystallizability of polyvinylidene chloride is also one of the reasons why the $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ of polyvinylidene is smaller than that of polyvinyl chloride.

The shape of the dielectric absorption is represented by the *Cole*'s parameter. In the case of the α-absorption which is due to the dipolar orientation, the distribution function $F(s)$ was calculated by *Fuoss* (9) in the following.

$$F(S) = \sin \beta\pi / 2\pi\,(\cosh \bar{\beta} S + \cos \beta\pi) \qquad [2]$$

where $S = \ln(\tau_0/\tau)$, τ is relaxation time and τ_0 is the relaxation time corresponding to loss maximum. Although $\bar{\beta}$ depends on temperature and so the shape of the distribution curve also depends on temperature, the shape of the distribution curves for polyvinylidene chloride and polyvinyl chloride is impossible to be compared at the same temperature by the same reason as in the case of the comparison of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$. $\bar{\beta}$ of polyvinylidene chloride has a tendency to reach an asymptotic value of 0.34, as seen in fig. 5. This means that the shape of the distribution curve will hardly change at higher temperatures. $\bar{\beta}$ for the α-absorption of polyvinyl chloride shows also the similar temperature-dependence and the asymptotic value is 0.47 (1). Accordingly, their comparison is done for convenience by using the asymptotic value of their $\bar{\beta}$. The distribution curves calculated by [2] are shown in fig. 7 and the distribution curve of polyvinylidene chloride is broader than that of polyvinyl chloride.

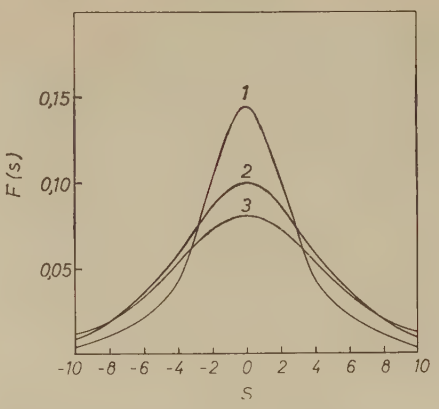


Fig. 7. Distribution curves of relaxation times. 1: polyvinyl chloride, 2: polyvinylidene chloride, 3: polymonochlorotrifluoroethylene

Considering that the α-absorption is due to the dipolar orientation related to the microbrownian motion of segment (5), the above result seems to be related to the fact that the chains in the amorphous region involving the dipoles contributing to the dielectric absorption are stretched among the crystalline region in semi-crystalline polymer.

Such an opinion is supported by the following example that the distribution curve for the α-absorption of polymonochlorotrifluoroethylene with better crystallizability is broader, as shown in fig. 7. This was calculated from the data of *Saito* and *Nakajima* (8).

Finally the comparison with respect to the apparent activation energy is done. The apparent activation energy of polyvinyl-

idene chloride (= 35.4 kcal/mole) is smaller than the apparent activation energy (= 87 kcal/mole) of polyvinyl chloride (1).

This seems to be due to the fact that the inter-molecular force in polyvinylidene is smaller, because of the smaller resultant dipole moment and the existence of phenylglycidylether.

Aknowledgement

The authors wish to express their gratitude to Prof. *F. Irie*, Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyushu University for the interest and advices during the performance of their research. The authors wish to aknowledge the kindness of Dr. *I. Aijima* of Asahi Dow Co. Ltd. for providing them with the sample.

Summary

The ε' and ε'' for polyvinylidene chloride investigated were measured at frequencies from 100 c/s to 2 Mc/s, at various fixed temperatures from — 60° C to 50° C. In this range of measurement, only one dielectric absorption could be observed. The parameters representing the magnitude and the shape of this dielectric absorption were determined by using *Cole-Cole*'s circular arc law, and the apparent activation energy for this dielectric absorption was calculated from the temperature-dependence of the frequency corresponding to loss maximum. Then the dielectric absorptions of polyvinylidene chloride and polyvinyl chloride were compared in respect to their magnitude, shape and apparent activation energy, where in magnitude the former was smaller than the latter, in shape broader and in apparent activation energy smaller. These fact will be explained by the fact that polyvinylidene chloride has the smaller resultant dipole moment and better crystallizability.

Zusammenfassung

ε' und ε'' für hier untersuchtes Polyvinylidenchlorid (enthaltend 10% Phenylglycidyl-Äther) wurde im Frequenzbereich von 100 Hz bis 2 MHz bei verschiedenen festen Temperaturen zwischen — 60° und + 50° C gemessen. In diesem Bereich konnte nur eine dielektrische Absorption beobachtet werden. Die Parameter, die Größe und Form dieser dielektrischen Absorption wurden aus dem *Cole-Cole*-Bogen bestimmt und die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenz des maximalen Verlustes berechnet. Außerdem wurden die dielektrischen Absorptionen von Polyvinylidenchlorid mit Polyvinylchlorid in Bezug auf Größe, Form und Aktivierungsenergie verglichen. Der Größe nach ist erstere kleiner als letztere, der Form nach breiter und der scheinbaren Aktivierungsenergie nach geringer. Diese Tatsachen lassen sich dadurch erklären, daß im Polyvinylidenchlorid ein kleineres resultierendes Dipolmoment und bessere Kristallisierbarkeit besteht.

References

1) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
2) *Cole, R. H.* and *P. M. Gross*, Rev. Sci. Instr. **20**, 252 (1949).
3) *Ishida, Y., M. Yoshino, M. Takayanagi* and *F. Irie*, J. Appl. polymer Sci. **1**, 227 (1959).
4) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
5) *Würstlin, F.*, Kolloid-Z. **120**, 84 (1951).
6) *Schmieder, K.* and *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
7) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (London 1948).
8) *Nakajima, T.* and *S. Saito*, J. Polymer Sci. **31**, 423 (1958).
9) *Fuoss, R. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2401 (1941).

Aus dem Forschungslabor Momotani-Juntenkan, Ichioka, Osaka (Japan)

Die Adsorptionskomplexe von Polymeren mit oberflächenaktiven Substanzen (IV)

Von Shuji Saito

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1959)

Die Bildung der Adsorptionskomplexe zwischen neutralen Polymeren und oberflächenaktiven Substanzen (abgekürzt Netzmittel) im Wasser wurde schon nachgewiesen (1, 2). Bei der Solubilisation in diese Komplexe (abgekürzt P-N-Komplex) spielt das zugesetzte Polymere die wichtige Rolle. Z. B. verschiebt sich das optische Absorptionsspektrum des solubilisierten Farbstoffs Yellow OB (Absorptionsmaximum λ_{max} bei 445 mμ) in den Mizellen von Natrium-Dodecylsulfatlösung (NDS) durch Zusatz von Poly(vinylpyrrolidon) nach längeren Wellen (λ_{max} bei 460 mμ) hin, die mit dem λ_{max} in 2-Pyrrolidon übereinstimmt. Die Solubilisate in P-N-Komplexen werden also unmittelbar von Polymeren beeinflußt. Mit anderen Polymeren wie Poly(äthylenglykol) oder Poly(vinylalkohol) wiederum wurde merkbare Veränderung des Absorptionsbandes nicht gefunden (2).

Die Wechselwirkung von Netzmittel-Ionen mit Farbstoffionen wird auch durch Zugabe von neutralen Polymeren beeinflußt. Das Absorptionsspektrum von Methylorange in NDS-Lösung, z. B., verändert sich durch Polymerenzusatz. Da aber die Farbstoffanionen gewöhnlich im Wasser an vielen Polymeren adsorbiert werden (3, 4, 5), wodurch auch die spektrale Veränderung eintreten kann (3, 4), so ist die Aufklärung der Erscheinung nicht einfach.

Dimethylaminoazobenzol (DMAB) ist ein schwer wasserlöslicher p_H-Indikator. Wird die Substanz in P-N-Lösung solubilisiert, so erfährt sein Absorptionsspektrum im sauren Bereich nach der Art von Polymeren der P-N-Lösung empfindliche Änderungen. In letzter Zeit entwickelt sich die spektroskopische Untersuchung von solubilisierten Substanzen zur Strukturforschung der Netzmittelmizellen (6, 7, 8). Nur so hat in der vorliegenden Arbeit der Autor das Verhalten von P-N-Lösung mittels solubilisiertem DMAB spektroskopisch untersucht, um neue Kenntnisse über P-N-Komplexe zu gewinnen.

I. Materialien

1. Polymere

Poly(vinylpyrrolidon) (PVP): K 17 [Polymerisationsgrad (PG) 120], K 25 (PG 250), K 60 (PG 2000). Poly(vinylalkohol) (PVA): PG 1500. Poly(propylenglykol) (PPG): Mol.-Gew. 1200. Poly(äthylenglykol) (PEG): Mol.-Gew. 4000. Methylcellulose (MC): Cp. 100. Bezugsquellen und Qualitäten sind dieselben wie die bereits gebrauchten (2, 9, 10). Ihre wässerigen Lösungen wurden gereinigt durch die Ionenaustauscher.

2. Oberflächenaktive Substanzen

Anionisch: Natrium-Dodecylsulfat (NDS). Kationisch: Myristyltrimethylammonium-Chlorid (MTC). Nicht-ionisch: Poly(äthylenglykol)-Dodecyläther (BL-60). Sie sind dieselben wie die schon gebrauchten (10).

3. Dimethylaminobenzol (DMAB)

Dasselbe wie früher (10).

II. Versuchsmethode

Die Messung des Absorptionsspektrums von DMAB wurde in der Pufferlösung bei konstantem p_H durchgeführt. Die Pufferlösungen (p_H 2,6–7,0) wurden aus N/5 Dinatrium-Phosphat und N/10 Zitronensäure durch Verdünnung auf das Zehnfache hergestellt. Die noch sauren und alkalischen Lösungen werden durch HCl und NaOH zubereitet. Das p_H wurde durch einen p_H-Meter gemessen. Das Absorptionsspektrum wurde mit einem *Shimadzu*-Spektrophotometer Typ QB-50 bei Zimmertemperatur (10–15°C) gemessen. Die Konzentration von DMAB ($4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) war so ausgewählt, daß es sich leicht in verdünnten Netzmittellösungen, so wie in den P-N-Lösungen löst (10).

III. Die Absorptionsspektren von DMAB in Netzmittellösungen

DMAB löst sich im Wasser nur unterhalb p_H 3, dessen Farbumschlag bei p_H 3–4 eintritt (11).

Es besteht im Wasser das Prototropiegleichgewicht:

$$B + H^+ \rightleftarrows A \qquad [1]$$

$$K = \frac{C_A f_A}{C_B f_B} \frac{1}{[H^+]}$$

B: Basische (neutrale) Form. A: Azidische (kationische) Form. C: Konzentration. f: Aktivitätskoeffizient. $[H^+]$: Aktivität von Hydrogen-Ion.

Also gilt

$$K_I \equiv K \frac{f_B}{f_A} = \frac{C_A}{C_B [H^+]} \qquad [2]$$

K_I ist die Indikator-Gleichgewichtskonstante.

DMAB zeigt λ_{max} als A-Form im Wasser bei 510 mμ und als B-Form in der Nähe von 420 mμ (Abb. 1, Kurve D).

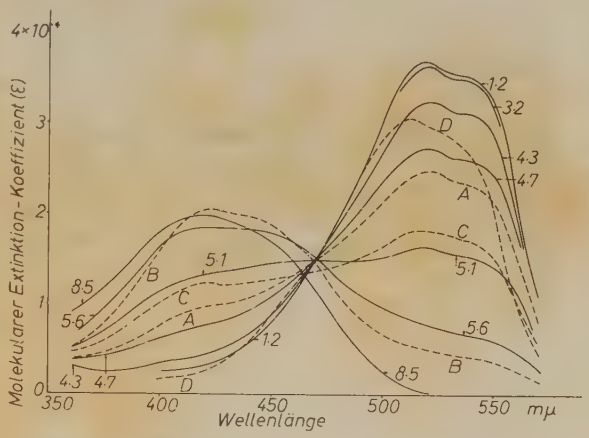


Abb. 1. Die Absorptionsspektren von DMAB ($4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in 0,4% NDS-Lösung bei verschiedenen p_H: Die Ziffern an den Kurven bezeichnen den p_H-Wert. Bei p_H 4,3 in 0,4% NDS-Lösung auf Zusatz von Polymeren: A: PVP 0,075%; B: PVP 0,47%; C: PPG 0,125%. Bei p_H 0,7 im Wasser ohne Zusatz; D

Auf Zusatz von Äthanol oder Lösungsmittel mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante (DK) im Vergleich zum Wasser bei bestimmtem p_H nimmt f_A zu, während f_B unverändert bleibt, was die Abnahme von K_I, d. h. die Verschiebung der Farbe nach alkalischer Seite (B-Form) fördert [sogenannter Alkoholfehler (11)] (Abb. 2 Kurve 1,2).

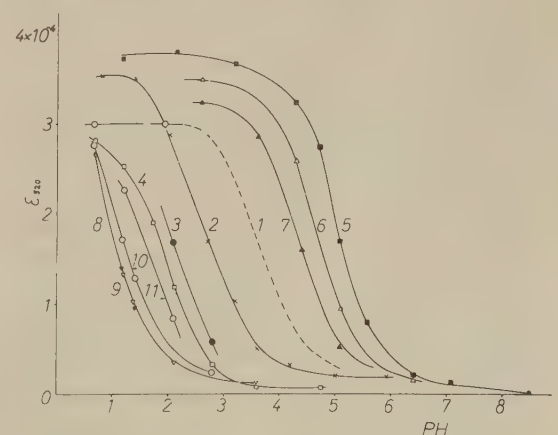


Abb. 2. ε_{520} von DMAB bei p_H-Änderung in: 1. Wasser; 2. 30% wässerige Äthanollösung; 3. BL-60 0,2%; 4. BL-60 0,4%; 5. NDS 0,4%; 6. NDS 0,4%, Äthanol 5%; 7. NDS 0,4%, Butanol 2%; 8. MTC 0,27%; 9. MTC 0,27%, PEG 0,5%; 10. MTC 0,27%, PPG 0,5%; 11. MTC 0,27%, Butanol 5%

In den nicht-ionischen Netzmittelmizellen solubilisiert wird DMAB durch die Umgebung mit niederer DK eingehüllt, was das Gleichgewicht [1] nach links verschiebt, wie weiter unten gezeigt wird.

Abb. 1 zeigt die Absorptionsspektren von DMAB in NDS-Lösung bei verschiedenen p_H, in denen λ_{max} in niederen p_H bei 520 mμ, in höheren p_H bei 420 mμ liegt. Das Spektrum ist von der NDS-Konzentration (0,1–1%) unabhängig.

λ_{max} bei p_H 0,7–1,2 in kationischen, nicht-ionischen Netzmittellösungen sowie in 30% Äthanol-Wasser ist 515 mμ. Abb. 2 gibt die Intensität der Absorption bei 520 mμ (ε_{520}) in verschiedenen Netzmittellösungen und 30%-iger Äthanollösung in Abhängigkeit vom p_H

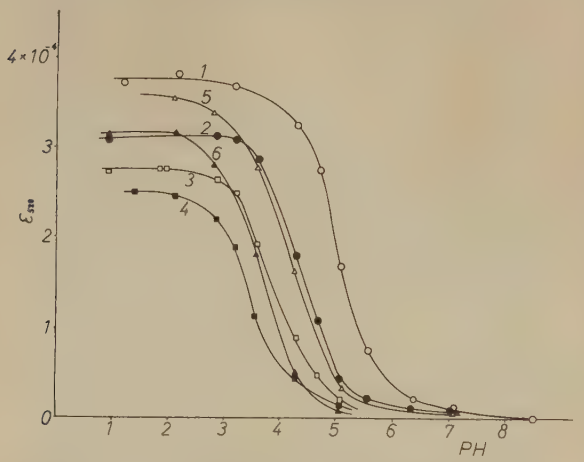


Abb. 3. ε_{520} von DMAB in 0,4% NDS-Lösung auf Zusatz von Polymeren: Effekt der p_H-Änderung. 1. Ohne Zusatz; 2. PPG 0,125%; 3. PPG 0,25%; 4. PPG 0,5%; 5. PVP 0,156%; 6. PVP 0,31%

wieder. Wie erwartet verschiebt sich in BL-60-Lösung die Farbumschlag-p_H nach stärker saurem Gebiet verglichen mit Wasser (Kurve 1, 3, 4). Die Konzentration von BL-60 ändert das Umschlagsintervall wenig, weil mit zunehmender Konzentration die Packung der Mizellen dichter wird (7).

Gibt man zur Lösung der Farbstoffionen das nicht-ionische Netzmittel hinzu, so erfolgt eine spektrale Veränderung (12). Zur Erklärung dieser Erscheinung wird der Lösungsmitteleffekt auf das Spektrum berücksichtigt.

Das Farbumschlag-p_H eines Indikators wird durch Netzmittelionen beeinflußt (13). Diese Erscheinung wird im allgemeinen als Kolloidfehler bezeichnet. In der NDS-Lösung findet der Farbumschlag von DMAB weitaus in höheren p_H-Bereich als im Wasser statt (Abb. 2 Kurve 1, 5). Zwar geht λ_{max} durch NDS-Zusatz im Vergleich zur wäßrigen Lösung (λ_{max} 510 mμ) nur zu wenig längeren Wellen (520 mμ) über, jedoch nimmt die Intensität der Absorption (ε) erheblich zu, selbst bei weit saurem p_H (Abb. 1 Kurve *D*, Abb. 2 Kurve 1, 5). Also bildet DMAB, welches im sauren p_H mit H^+ reagiert hatte, mit Dodecylsulfat-Ion einen Komplex *A–D*, wodurch die Verschiebung des Gleichgewichtes [1] nach rechts hervorgerufen wird. Man beobachtet bei Methylorange durch NDS-Zusatz die analoge Verstärkung der roten Farbe. Gewöhnlich ist Komplexbildung zwischen Farbstoff und Netzmittel mit gegenseitiger elektrischer Ladung von einer Farbänderung begleitet (13–14).

In der MTC-Lösung verschiebt sich das Farbumschlag-p_H nach noch niederer Seite (Abb. 2 Kurve 8). Rührt der Farbumschlag in der NDS-Lösung lediglich von der Komplexbildung her, so müßten die beiden Kurven von MTC und BL-60 qualitativ übereinstimmen. Es herrscht vermutlich um die kationischen MTC-Mizellen eine Proton-abstoßende Kraft. Einen ähnlichen Schluß zieht *Nash* (15) aus der Wechselwirkung von Fluorescein mit Netzmitteln. Hier handelt es sich um den topochemischen p_H-Wert. Bei der Wechselwirkung von DMAB mit anionischen Netzmittelmizellen möge man umgekehrt den Proton-anziehenden Effekt in Betracht nehmen. Aber in diesem Fall, wie unten erwähnt wird, überwiegt der Einfluß der Komplexbildung zwischen DMAB (*A*-Form) und Netzmittelanion diesen Proton-anziehenden Effekt.

IV. Ergebnisse und Diskussion

1. Anionisches Netzmittel

Der kationische Farbstoff Azobenzoltrimethylammonium-Chlorid adsorbiert nicht an PVP (3). Daraus ist zu schließen, daß sich DMAB (*A*-Form) auch vom Polymerenzusatz unabhängig verhält. In der Tat zeigt das Zufügen von PVP auf das Absorptionsspektrum des kationischen DMAB keinerlei Wirkung, wenn NDS nicht zugegen ist. Durch Zusatz solcher Polymeren wie PPG oder PVP zu einer 0,4% NDS-Lösung ändert sich das Spektrum des solubilisierten DMAB (Abb. 1), indem λ_{max} unverändert bei 520 mμ bleibt, sich jedoch ε_{520} vermindert, während ε_{420} abwechselnd zunimmt. Also befindet sich der Farbstoff im P-N-Komplex in basischer Form solubilisiert.

i) p_H-*Änderung*

Der Einfluß des p_H auf die Absorptionsspektren von DMAB in P-N-Lösung wur-

de durch Messung von ε_{520} verfolgt, wie aus Abb. 3 ersichtlich ist. Durch Polymerenzusatz verschiebt sich das Farbumschlag-p_H des DMAB-NDS-Systems nach niedrigerem p_H-Gebiet, wobei ε_{520} immer schwächer ist als in NDS-Lösung, besonders ausgeprägt beim Zusatz von 0,5% PPG (Kurve 4). Es bedeutet dies nicht die Erniedrigung der effektiven Säurekonzentration in der unmittelbaren Umgebung vom P-N-Komplex, weil selbst bei übermäßiger Säurekonzentration ε_{520} in P-N-Lösung eigentlich geringer ist als in Netzmittellösung.

Durch übermäßigen NDS-Zusatz geht das Gleichgewicht [1] durch Komplexbildung vollkommen zur rechten Seite über, und es tritt ein neues Prototropiegleichgewicht auf:

$$B + H^+ \rightleftarrows A\text{–}D\,.$$

In diesem Fall hat man es immer mit dem Komplexfarbstoff *A–D* zu tun statt mit freiem *A*. Anstatt Gl. [2] hat man dann

$$K_I' \equiv K' \frac{f_B}{f_{AD}} = \frac{C_{AD}}{C_B\,[H^+]}\,.$$

Für $C_{AD} = C_B$, d. h. wenn ε_{520} der Lösung der halben Summe von ε_{520} bei vollkommen *B*- und *A-D*-Form gleich ist, so erhält man log K_I' gleich dem p_H bei Farbumschlag. Aus Abb. 3 erkennt man, daß sich die Indikatorgleichgewichtskonstante K_I' durch Polymerenzugabe vermindert.

Zur Erklärung dieser Erscheinung sei auf eine Art von sogenanntem „Alkoholfehler" hingewiesen, weil durch Adsorption von *A–D* an Polymeren sich die dielektrischen Verhältnisse in der Nähe des Indikators verändern. Ähnliche Erscheinungen zeigen auch die organischen Lösungsmittel für *A–D* (Abb. 2 Kurve 5, 6, 7), doch ist ihre Wirkung je nach Zusatzmenge, wie aus den vorangehenden Untersuchungen (2, 9, 10) folgt, nicht so auffällig wie bei Polymerenzusatz.

ii) Die Art der Zusätze

Mit der zugesetzten Polymerenkonzentration vermindert sich ε_{520} in NDS-Lösung, um schließlich einen Grenzwert zu erreichen (Abb. 4), welcher von der Art des Polymeren abhängt. Adsorbiert ein Teil vom Netzmittel an das Polymere, so verteilen sich die Solubilisate zwischen Mizellen und P-N-Komplexen, woraus die spektrale Veränderung der Solubilisate verursacht wird. Die Verteilung der Solubilisate ist nicht allein von der Adsorptionsmenge des Netzmittels an das Polymere, sondern hauptsächlich von der Affinität der Solubilisate zum P-N-Komplex abhängig. Da die Adsorption von NDS an PVP größer als an PVA ist (2) und dabei PVA, im Gegensatz zu PVP, kaum zur Solubilisation von DMAB beiträgt (9), so ist seine geringe Wirkung verständlich (Kurve 1, 5).

Die Adsorption von NDS an PEG ist, wie aus den physiko-chemischen Eigenschaften erkennbar, vermutlich geringer als an PPG. Die synergistische Wirkung von PEG für Solubilisation von DMAB ist, bei der gleichen Gewichtskonzentration von Polymeren und bei niedriger NDS-Konzentration verglichen, schwächer als bei PPG (10), was auch tatsächlich im spektralen Verhalten (Abb. 4 Kurve 3, 4) veranschaulicht wird. Mit der NDS-Konzentration wird der Farbumschlag natürlich verzögert (Kurve 5, 6, 7), weil die Verteilung des Farbstoffes dadurch beeinflußt wird.

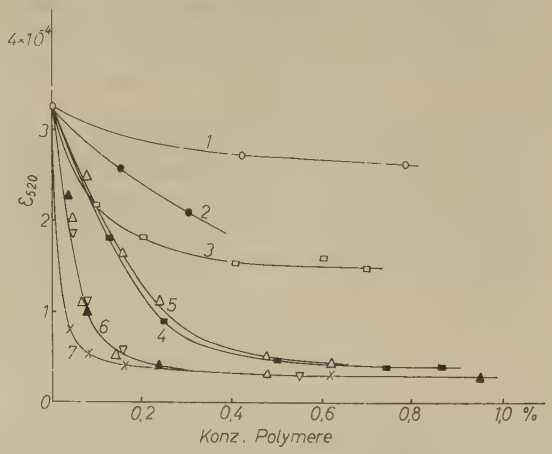


Abb. 4. ε_{520} von DMAB in 0,4% NDS-Lösung bei p_H 4,3: Effekt der Konzentration von zugesetzten Polymeren. 1. PVA; 2. Methylcellulose; 3. PEG; 4. PPG; 5. PVP (K 25). Effekt der NDS-Konzentration in PVP (K 25)-Lösung. 5. NDS 0,4%; 6. NDS 0,2%; 7. NDS 0,1%. Die dreierlei Punkte auf der Kurve 6 zeigen die verschiedenen Polymerisationsgrade von PVP (K 17, K 25, K 60)

Der Polymerisationsgrad wirkt, bei PVP, kaum auf die Farbänderung (Abb. 4 Kurve 6) ein. Die maximale Solubilisationsmenge in dieser P-N-Lösung zeigt dagegen die Polymerisationsgradabhängigkeit (9).

2. Kationisches Netzmittel

Zur Solubilisation von DMAB in MTC-Lösung (10) wirkt PPG mit, PEG aber kaum, was auch ohne weiteres aus dem spektralen Verhalten folgt (Abb. 2 Kurve 8, 9, 10). In der Wechselwirkung von PPG oder einem organischen Lösungsmittel (z. B. *n*-Butanol) mit MTC neigt das Prototropiegleichgewicht (1) zur Gegenseite als mit NDS (Abb. 2 Kurve 8, 10, 11) hin. Unter Rücksicht auf den bereits aufgeklärten Mechanismus der Farbänderung von DMAB in MTC-Lösung können

wir schließen, daß die Zusätze auf das elektrische Feld um den Farbstoff störend wirken, wodurch die Säuren mit dem DMAB effektiver reagieren.

In den Einschluß- oder Inklusionsverbindungen besitzen die eingeschlossenen Gastmolekel gewöhnlich andere Elektronenstruktur als in freiem Zustand (16–18). Methylorange z. B. wird in α-Cyclodextrin als basische Form eingeschlossen (16, 17). Diese Erscheinung ist im spektralen Verhalten des Gastmoleküles vorliegendem Falle ähnlich.

Herrn Prof. Dr. *N. Sata* schuldet der Autor größten Dank für seine anregende Anteilnahme an dieser Untersuchung. Der Autor ist auch der Firma Momotani-Juntenkan für die Erlaubnis der Publikation dieser Arbeit zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Der Solubilisationsmechanismus im Komplex von Polymeren und oberflächenaktiver Substanz ist nicht gleich mit dem in Mizellen von oberflächenaktiver Substanz allein. Bei der Solubilisation von Dimethylaminoazobenzol in anionischen Mizellen verändert sich die Farbe der Solubilisate im sauren Gebiet durch Zufügen nicht-ionischer Polymeren. Daraus wird geschlossen, daß die Solubilisate im Komplex durch die Polymeren eingehüllt werden.

Schrifttum

1) *Saito, S.*, Kolloid-Z. **137**, 98 (1954).
2) *Saito, S.*, Ebenda **154**, 19 (1957).
3) *Scholtan, W.*, Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).
4) *Scheibe, G.*, Kolloid-Z. **125**, 147 (1952). *G. Oster*, J. Polymer Sci. **16**, 235 (1955).
5) *Breitenbach, J. W., E. Wolf*, Makromol. Chem. **18/19**, 217 (1956). *E. P. Frank, S. Barkin* und *F. R. Eirich*, J. Phys. Chem. **61**, 1375 (1957).
6) *Sasaki, H., H. Okuyama, S. Saito*, Bull. chem. Soc. Japan **29**, 52 (1956).
7) *Sata, N., H. Sasaki*, Kolloid-Z. **153**, 41 (1957).
8) *Riegelman, S., N. A. Allawala, M. K. Hrenoff*, und *L. A. Strait*, J. Colloid Sci. **13**, 208 (1958).
9) *Saito, S.*, Kolloid-Z. **158**, 120 (1958).
10) *Saito, S.* und *H. Hirata*, ebenda **165**, 162 (1959).
11) *Kolthoff, I. M.*, Säuren-Basen-Indikatoren (Berlin 1932).
12) *Nakagawa, T., K. Tori* und *K. Kuriyama*, J. Chem. Soc. Japan **77**, 1684 (1956). *J. E. Lovelock*, und *T. Nash*, Nature **181**, 1263 (1958).
13) *Hartley, G. S.*, Trans. Faraday Soc. **30**, 444 (1934) *C. F. Hiskey* und *T. A. Downey*, J. phys. Chem. **58**, 835 (1954). *P. May*, Compt. rend. **241**, 879 (1955). *T. Kondo*, J. Chem. Soc. Japan **76**, 1374 (1955).
14) *Corrin, L. M.* und *W. D. Harkins*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 679 (1947).
15) *Nash, T.*, J. phys. Chem. **62**, 1574 (1958).
16) *Cramer, F.*, Einschlußverbindungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1954).
17) *Broser, W.*, Z. Naturforschg. **8b**, 722 (1953).
18) *Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann* und *H. Gnichtel*, J. Polymer Sci. **17**, 479 (1955).

From the Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Amagasaki (Japan)

Solubilization of Long Chain Alkyl Compounds by a Non-Ionic Surfactant, and Clouding Formation Observed in such Systems

By T. Nakagawa and K. Tori

With 14 figures in 17 details and 5 tables

(Received August 10, 1959)

Introduction

When a water-insoluble substance is added to an aqueous solution of non-ionic surfactant, it is sometimes dissolved into the solution, and when we heat the transparent solution thus produced, it becomes turbid suddenly at a certain temperature (clouding point). The former phenomenon is generally called "solubilization" and the latter "clouding formation" or "the phenomenon of clouding point".

The purpose of this report is to describe the behavior observed when a long chain alkyl compound, such as hydrocarbon, alcohol, acid, amine or chlorohydrocarbon, is added to an aqueous solution of non-ionics; and to shed some light on the nature of the above-mentioned phenomena.

Saturation amounts of solubilization have been measured by many investigators with various substances (1), but the effect of temperature on them has never been worked out precisely. On the other hand, several reports concerning the clouding formation have appeared (2), among them that of *Maclay*, who has made detailed examination with Triton X-100, is most outstanding. But he did not attempt to interrelate the two phenomena and to clarify their nature, as is done in this paper.

Recently, one of the authors with his collaborators, has examined the temperature effect on micellar weight of non-ionic surfactant, by two methods–light scattering (3) and diffusion-viscosity measurements (4) – and found that the micellar weight became progressively larger with the elevation of temperature, especially rapidly near the clouding point. Clouding formation is thus considered in the following way, as a possible interpretation:

The micelle grows larger and larger with the temperature elevation and at clouding point its opalescence becomes perceptible even with naked eye. At higher temperature the micelle cannot swim in its solution, because of the buoyancy overwhelming the *Brownian* motion or the local convection, and floats up or sinks down thus causing the phase-separation into two layers. The present paper also supports this opinion.

Materials

Methoxy-polyoxyethylene decyl ether

$$CH_3O(CH_2—CH_2—O)_{10}C_{10}H_{21}$$

Methoxy-polyoxyethylene decyl ether, whose oxyethylene number was 10, was synthesized and used as the surfactant sample. It will be abbreviated as MPd-10 hereafter. The schema of synthesis is illustrated in table 1.

Average molecular weight coincides with the values 618 expected from the starting methoxy-polyethyleneglycol (478)[1]), and 613 calculated as

$$CH_3O(CH_2—CH_2—O)_{10}C_{10}H_{21}.$$

n-Octane, n-decane, n-dodecane

Reagents of "special grade" Tokyo Kasei Co. were used without purification.

n-Octanol, n-decanol, n-dodecanol, capric acid

Product of Nippon Yushi Co. were purified with fractional distillation.

n-Decyl chloride

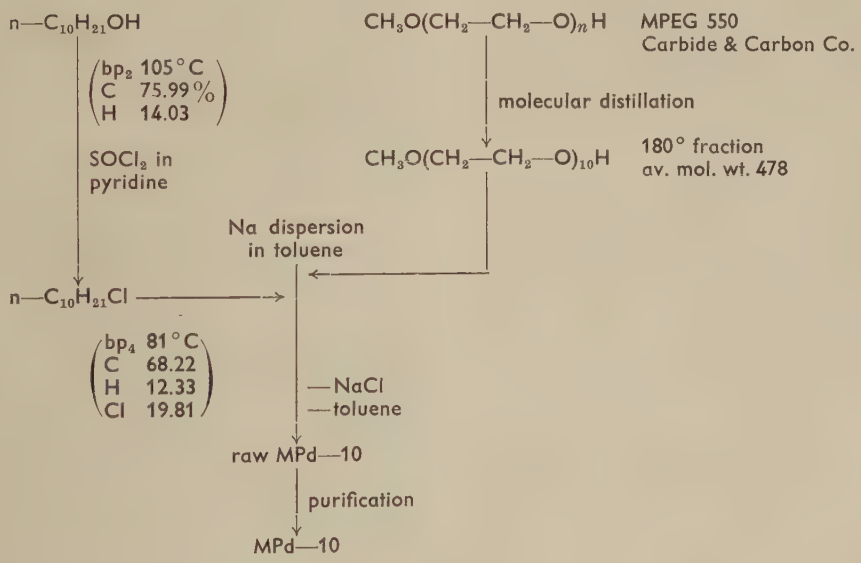
Synthesized from n-decanol (cf. table 1).

n-Decylamine

n-Decyl bromide obtained by the dehydration reaction of n-decanol and hydrobromic acid with conc. sulfuric acid, was added dropwise to sodium amide in liquid ammonia. After neutralisation with ammonium chloride, the product was treated with aqueous caustic soda and free amine was extracted with ether, dried and

Table 1

Schema of the surfactant synthesis



The raw product was dissolved into water, heated to 100° C, and the originally clear solution separated into two layers. The lower water phase was discarded, the upper surfactant phase was redissolved in water and this separation process was repeated two times more, then dried in vacuo. After verifying the absence of free methoxy-polyethyleneglycol by paper-chromatography (5), the residue was let to flow in molecular-distillation apparatus to remove any *n*-decyl chloride, decolorised by passing its acetone solution through a charcoal column, then dried in vacuo. The analytical value, average molecular weight and clouding point of the purified sample are as follows. Anal. Calcd. for $C_{31}H_{64}O_{11}$, C: 60.76, H: 10.53; Found, C: 60.78, H: 10.48, Cl: none. Av. mol. wt. 610 by depression of freezing point of benzene solution. Clouding point 69.5° C (1% aq. soln.), 69.0° C (2%).

distilled. bp_4 78° C, mp 16° C. Anal. Calcd. for $C_{10}H_{23}N$, C: 76.35, H: 14.74, N: 8.90; Found, C: 76.35, H: 14.71, N: 8.84.

Experimental

Solubilization curve and clouding point curve

To a series of test tubes, various amounts of each solubilizate are weighed into, and 10 cc of 1% aqueous MPd-10 solution is added to each. After sealing, the tubes are heated over clouding point by hot water, shaken vigorously, cooled rapidly, and then shaken again. They are placed side by side in a glass water-bath, whose temperature can be elevated with any rate desired by means of a heater and magnetic stirrer.

[1]) Determined by hydroxyl value. Cf. (6)

The turbidity change of the test tubes is observed in a dark room under the light illuminating transversely, while the bath temperature is being slowly elevated. By this means, clouding point can be very clearly determined, the saturation amount of solubilization is also pointed out fairly well. The slightly turbid solution, which contains the solubilizate beyond the saturation limit, becomes strongly turbid when it is heated over a certain temperature; thus we should consider that the clouding point does exist also in this case.

Taking the amount of solubilizate on abscissa, and the temperature on coordinate, we get the curve of clouding point and that of the saturation amount of solubilization. The latter will be called "solubilization curve" henceforth.

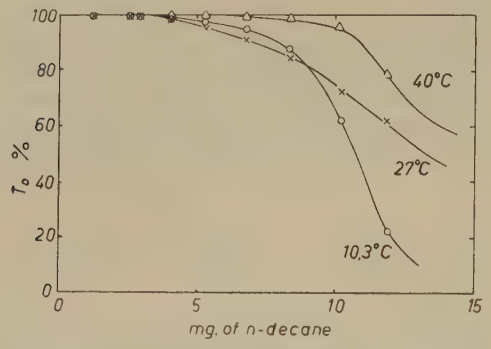


Fig. 1. Transmittance change with the amount of added n-decane

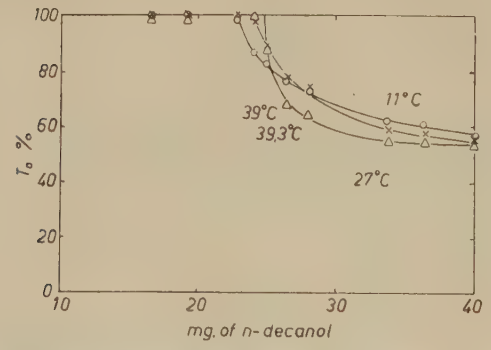


Fig. 2. Transmittance change with the amount of added n-decanol

More accurate determination of the saturation amount of solubilization

In order to determine the solubilization limit more precisely, the transmittance of each solution at 589 mμ was measured by a *Beckmann* DU spectrophotometer, whose temperature was regulated by circulating the water at constant temperature. Plotting the transmittance against the amount of solubilizate added, the saturation amount is determined as the point where the curve arrives at 100% transmittance (fig. 1, 2).

The black spots marked in fig. 3–13 show the saturation amounts thus determined. They are situated on or near the solubilization curves, demonstrating that the value determined with naked eye is satisfactorily correct.

Analysis of the surfactant

As will be shortly discussed, the system examined in this study often causes phase separation, and there appear two or three layers. To determine the distribution of the surfactant in these layers, analysis was made according to *Siggia* et al. (7), but with a little modification and in about $^1/_{50}$ scale of their original description.

In table 2, the accuracy and reproducibility are shown with 1% aqueous solution of MPd-10. They are not satisfactorily good, but seem useful to our present study. To divide the coexisting phases and take out one of them in pure state, offers another difficulty. If the phase to be analysed is very dilute compared with the coexisting phase in regard to surfactant, even a small drop of the latter phase comes astray into it, will give unreasonably higher value. The results, therefore, cannot be considered to be accurate enough, and may give sometimes too high values.

Table 2

Analysis of the surfactant included in 1% aq. MPd-10 solution (1 cc)

No.	%
1	100.0
2	95.7
3	98.3
4	98.3

Results and Discussion

Solubilization curve and clouding point curve

These curves are illustrated in fig. 3, 4 and 5 according as the solubilizate is n-octane, decane or dodecane.

In each case, as the amount of solubilizate increases, the two curves come nearer to each other, coincide at a certain point, and thereafter run parallel to abscissa.

In the domain lying under the clouding point curve and at leftside to the solubilization curve (domain I), only one phase does exist. When the amount of solubilizate is increased over the solubilization curve (domain II), there appear emulsion-droplets of solubilizate, that can be easily separated as a layer by applying centrifugal force. When a system represented by a point in domain I or II, is heated slightly higher than its clouding point, it separates into two layers (domain III), or into three layers if it contains a larger amount of solubilizate (domain IV). The borderline dividing III and IV could not be clearly determined.

The over-saturation phenomenon is often observed when a transparent solution represented by a point in the peninsular part of domain I, jutting out between II and III, is cooled rapidly; namely a temporarily transparent solution is obtained, but it becomes turbid with the time lapse.

As a rule, solubilization curve shifts to the left, as the chain length of solubilizate increases.

In the case of n-decyl chloride, the behavior resembles to those of hydrocarbons (fig. 6).

In contrast to them, the clouding point curve of n-octanol, decanol or dodecanol falls off with the addition of solubilizate, and after meeting with the solubilization curve rises once to a maximum, then descends again, finally causing phase separation even at room

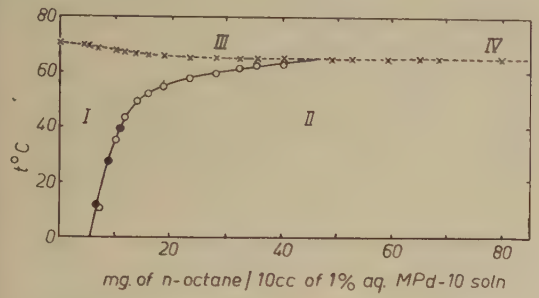


Fig. 3. Solubilization- and clouding point curves of n-octane

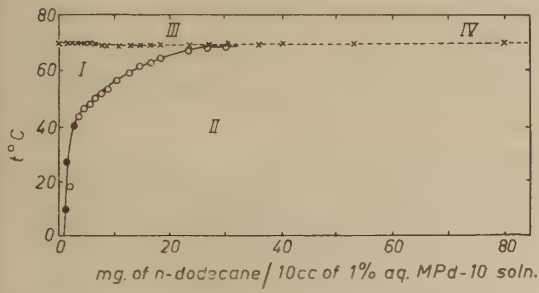


Fig. 5. Solubilization- and clouding point curves of n-dodecane

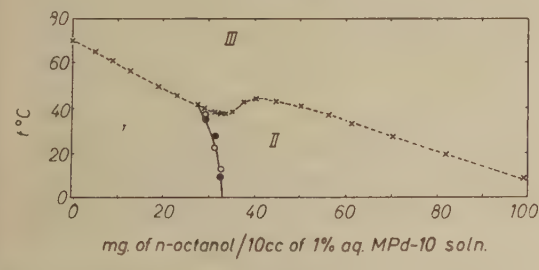


Fig. 7. Solubilization- and clouding point curves of n-octanol

such as a dye was not added. Three phase separation (domain IV) was not observed in our experiments, although its possibility can not yet be denied. The saturation amount of solubilization is the larger, the shorter is the alkyl chain of the solubilizate.

An analogous diagram was obtained with capric acid as shown in fig. 10.

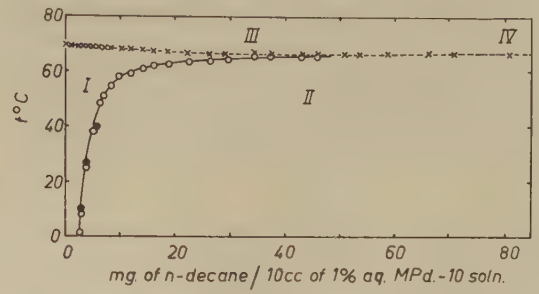


Fig. 4. Solubilization- and clouding point curves of n-decane

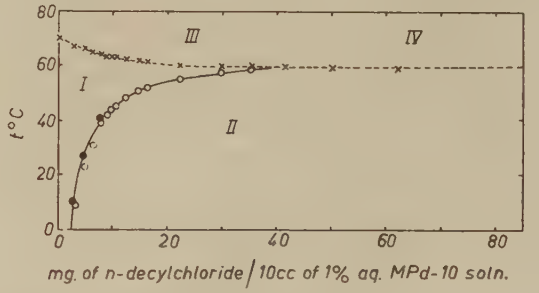


Fig. 6. Solubilization- and clouding point curves of n-decyl chloride

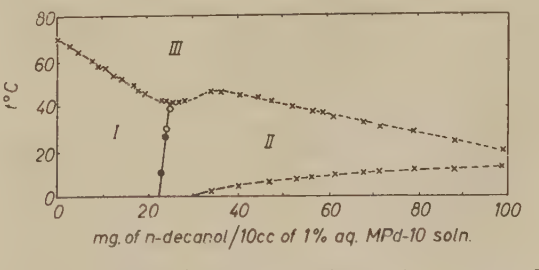


Fig. 8. Solubilization- and clouding point curves of n-decanol

temperature (fig. 7, 8, 9). Such difference of behavior observed with hydrocarbons and alcohols, seems to depend on the difference of mutual solubility between surfactant and solubilizate. The broken lines in fig. 8, 9, 10 and 13 demonstrate the solidification of the emulsion droplets.

In the case of alcohols, the over-saturation phenomenon was not observed. The emulsion droplets (in domain II) were stable and not separated as a layer, unless the third additive

With n-decylamine, the diagram is somewhat deformed, and the clouding point curve neither falls markedly, nor shows a typical minimum and maximum (fig. 11). n-Decylamine absorbs easily atmospheric carbon dioxide, and the resulting carbonate seems to act as an ionic surfactant. Care was taken to avoid carbon dioxide, but minute contamination could not be denied.

The effect of surfactant concentration on hydrocarbon or alcohol is visualised by com-

paring fig. 4 and 12 with the former, or by comparing fig. 8 and 13 with the latter.

Saturation amount of solubilization

Saturation amounts determined by transmittance measurement are listed in table 3.

Table 3

Saturation amounts of solubilization of various long chain alkyl compounds (mg/10 cc of 1% aq. MPd-10 soln.)

n-octane		n-decane		n-dodecane	
11° C	7.0	10.3° C	3.0	10° C	1.3
27	9.0	27	3.9	27	1.6
40	11.2	40	5.5	39.5	2.8
n-octanol		n-decanol		n-dodecanol	
10° C	32.5	11° C	22.6		
27	31.2	27	23.8	27° C	20.8
35.5	29.0	39.3	24.8	40	20.7
n-decyl chloride		capric acid		n-decylamine	
10.5° C	2.6			10° C	33.6
27	4.5	27° C	23.0	27	37.8
40	7.7			40	39.2

According to *Hutchinson* et al. (8), the heat of mixing of a solubilizate in a surfactant solution H_m can be calculated with equation [1], under the assumption that the excess of solubilizate separates out as a pure phase consisting of solubilizate molecules alone, from the coexisting aqueous phase.

$$H_m = RT^2 \left(\frac{\partial \ln C_s}{\partial T} \right)_p \qquad [1]$$

C_s: the saturation amount of solubilization.

The heat of mixing seems to have positive values with hydrocarbons, and almost zero with alcohols, if equation [1] is applied. But it should be noticed here that the applicability of the equation is somewhat doubtful in the case of alcohols, because the above-mentioned assumption could not be verified as described later. The wording "heat of solubilization" should be avoided, as it does not give an unambiguous concept, if the solubilization process is accompanied with the reconstitution of micelles and the elevation of temperature causes the variation of micelle structure. Such a mechanism seems highly probable in the light of the experiment proceeding in the authors' laboratory (9, 3).

Possible interpretation of phase separation

As mentioned above, one, two or three phases coexist in a system represented by a point in domain I, II, III or IV illustrated in fig. 3–13. In order to express the authors' view concerning the structure of each phase, it is convenient to describe the proposed interpretation at first, and then enumerate the facts supporting it.

Domain I: An aqueous phase consisting of water, monomolecularly-dispersed surfactant, and micelle which contains both of surfactant and solubilizate molecules.

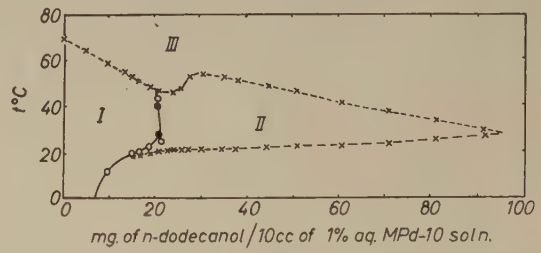


Fig. 9. Solubilization- and clouding point curves of n-dodecanol

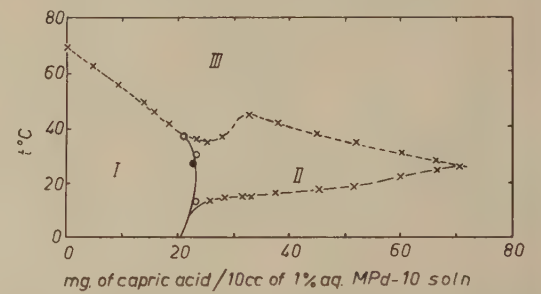


Fig. 10. Solubilization- and clouding point curves of capric acid

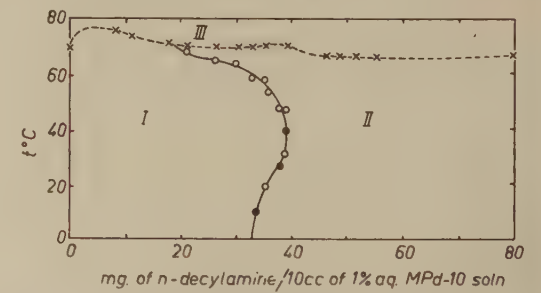


Fig. 11. Solubilization- and clouding point curves of n-decylamine

Domain II: Two phases; one of them is an aqueous solution analogous to that of domain I, and the other is a phase rich in solubilizate, although more or less surfactant and water may be also included.

Domain III: Two phases; one of them is an aqueous solution of monomolecularly dispersed surfactant and includes no or a very small number of micelles if any, the other is a surfactant-rich phase containing also some solubilizate and water.

Domain IV: Three phases; two of them are analogous to those of domain III, and the

third is a solubilizate phase analogous to that of domain II.

The above mentioned interpretation may be pictured as illustrated in fig. 14 with idealised model.

The interpretation concerning domains I and II is the generally accepted view and requires no more detailed explanation. On the other hand, the phase separation in domain III has not yet been fully studied in any report. As described in introduction, the micelle grows progressively larger with the temperature elevation, especially rapidly near the clouding point. Therefore it is a naturally deduced idea to suppose that above

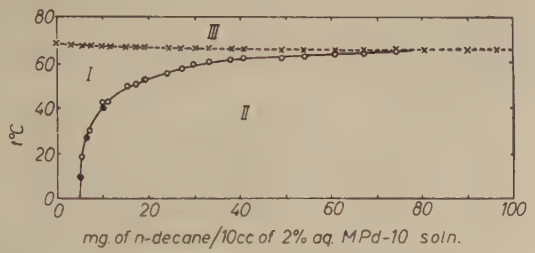


Fig. 12. Solubilization- and clouding point curves of n-decane

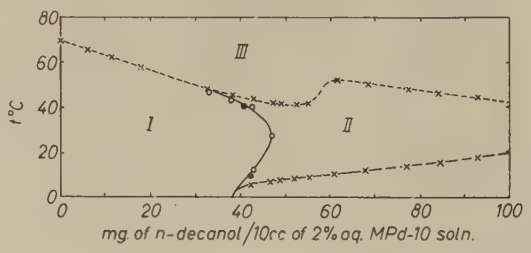


Fig. 13. Solubilization- and clouding point curves of n-decanol

the clouding point the micelle grows so large that it can no more move about in the solution interior, and separates as a layer on an aqueous solution which contains only monomolecularly dispersed surfactant. The layer thus floated up may be an assembly of giant micelles, or may be a complex mass composed of the surfactant, solubilizate and water molecules randomly mingled or arranged with some regularity. Its detailed structure cannot be given at present.

If we accept the above mechanism, domain IV is explained without difficulty, supposing that the addition of excess solubilizate to this layer caused the phase separation.

Distribution of added dye

In order to confirm the above interpretation, the distribution of added dye into the coexisting phases was observed qualitatively. Suppose a minute amount of pinacyanol chloride (a water-soluble dye) is added to any one of the systems containing hydrocarbon or alcohol as the solubilizate. If our interpretation is correct, the dye is expected to be distributed as described in table 4, because pinacyanol chloride is insoluble in hydrocarbon, and exhibits blue colour in aqueous solution when it includes micelles, and violet colour when no micelle is present (10).

Sudan III (an oil-soluble dye) is also expected to be distributed as shown in table 4, because it is insoluble in the aqueous solution containing no micelle (11).

The experimental results coincided with the expectation.

Surfactant concentration in each phase

The determination of surfactant concentration in each phase might afford more decisive means of confirmation, if a reliable method of analysis were available. In domain I, there exists only one phase and the concentration determination is needless. The results with domain II, III and IV are listed in table 5.

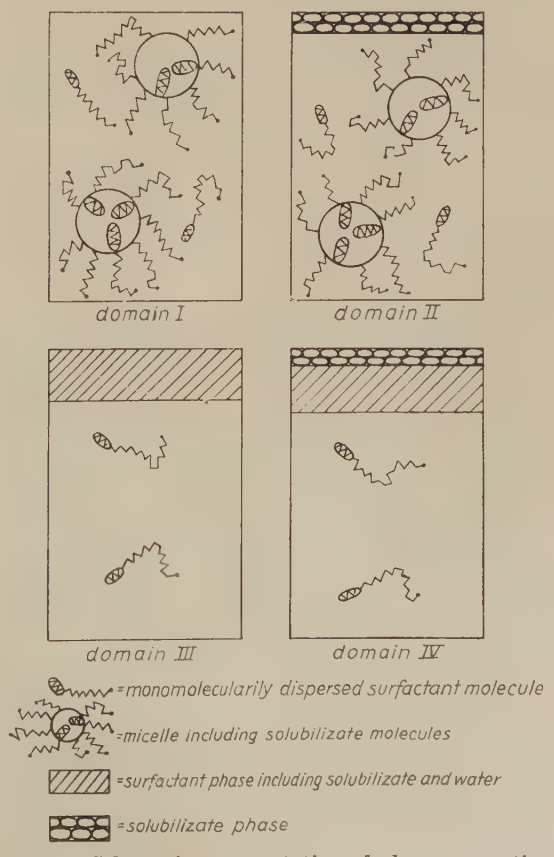


Fig. 14. Schematic representation of phase separation

Table 4

Distribution of added dye in each phase (colour of each phase)

domain	phase[2])	n-decane		n-decanol	
		pinacyanol chloride	sudan III	pinacyanol chloride	sudan III
I	water	blue	orange	blue	orange
II	solubilizate	colorless	deep orange	blue	deep orange
	water	blue	orange	blue	orange
III	surfactant	dark blue	red	dark blue	red
	water	faint violet	colorless	faint violet	colorless
IV	solubilizate	colorless	deep orange		
	surfactant	dark blue	red		
	water	faint violet	colorless		

[2]) Each phase is named by its main constituent, and arranged in the order from top to bottom layer.

Table 5

Surfactant concentration in aqueous phase (except the last row)

solubilizate No.	n-decane				n-decanol		
	1	2	3	4	5	6	7
domain	II	II	III	IV	III	III	III
amount of added solubilizate (gm/10 cc)	70.7	2 cc	16.7	58.5	16.6	78.6	2 cc
temp (° C)	25	25	100	80	100	30	25
MPd-10 (mg/cc) in aq. phase	9.80	9.43	0.27	1.04	0.25	0.80	1.03
MPd-10 (mg/cc) in oil phase		2.43[3])					42.9[3])

[3]) Oil phase was separated by applying centrifugal force (12000 g).

n-Decane–domain II: Almost all of the surfactant exists in aqueous phase, when small excess of the solubilizate is added (table 5, No. 1). Even when a large excess of n-decane is present, the surfactant concentration in aqueous phase is not significantly reduced. The surfactant concentration in the solubilizate layer is 2.43 mg/cc, thus showing that n-decane separates as a nearly pure phase (No. 2).

We know the following principle under the name of the rule of "Bodenkoerper": when two phases coexist at a certain temperature and pressure, the composition and structure of one phase is not altered with the amount of another phase, if the latter phase is composed of pure substance. As the separated solubilizate phase is composed of almost pure n-decane, the composition and structure of the coexisting aqueous phase must be nearly the same and therefore must have nearly constant clouding point. This is proved experimentally as shown in fig. 3–5[4]).

Domain III: The large portion of surfactant floated up, leaving an aqueous phase whose concentration was 0.27 mg/cc (No. 3). This value is slightly lower than the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant at ordinary temperature[5]), suggesting that the surfactant molecules are dispersed monomolecularly in this phase.

Domain IV: The surfactant concentration in the aqueous phase was estimated to be somewhat higher than CMC (No. 4). The surfactant may exist partly in micellar form, but the reliability of analysis is too poor to give more definite conclusion.

n-Decanol–domain II: The emulsion droplet could not be separated from the aqueous phase as described before, and the analysis was impossible.

Domain III: The surfactant concentration of aqueous phase was 0.25 mg/cc – lower than the CMC – when a small amount of solubilizate was added at 100° C (No. 5), and 0,80 mg/cc when a larger amount was added at 30° C (No. 6). When an extremely large amount of solubilizate was added, the surfactant concentration in aqueous phase was not markedly altered. The surfactant concentration in the upper layer was very large (42.9 mg/cc), showing that the surfactant is fairly soluble

[4]) Our light-scattering experiment showed that the micellar weight has a constant value independent of the amount of hydrocarbon added exceeding the saturation limit (9).

[5]) 0.34 mg/cc at 27° C, determined by spectral change of added pinacyanol chloride (10). That the CMC of non-ionic surfactant becomes lower and lower with temperature elevation, has been reported (4).

in decanol (No. 7). The poor reliability of analysis prevents here also further discussions.

Summary

To an aqueous solution of methoxy-polyoxyethylene decyl ether (a non-ionic surfactant), various amounts of a long chain alkyl compound such as hydrocarbon, alcohol, acid, amine or chlorohydrocarbon, were added. Saturation amounts of solubilization, clouding points and phase separations in these systems were observed and the result is represented diagrammatically. The structure of each phase is discussed, based on the analysis of surfactant and distribution of added dye, taking also into account the light-scattering informations.

Zusammenfassung

Zu einer wäßrigen Lösung von Methoxy-Polyoxyäthylen-Decyl-Äther (einer nicht-ionogenen grenzflächenaktiven Substanz) wurden verschiedene Mengen einer langkettigen Alkylverbindung, z. B. Kohlenwasserstoff, Alkohol, Säure, Amin oder Chlorkohlenwasserstoff, zugesetzt. Sättigungswerte der Solubilisation, Trübungspunkte und Phasentrennung in diesen Systemen wurden beobachtet und graphisch gezeigt. Die Strukturen der einzelnen Phasen werden diskutiert, und zwar auf Grund von Analysen der grenzflächenaktiven Substanz und der sich einstellenden Verteilung zugesetzter Farbstoffe, sowie unter Hinzuziehen von Erkenntnissen über Lichtstreuung.

References

1) *McBain, J. W.* and *K. J. Lissant*, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 655 (1951); *Doscher, T. M., G. E. Myers* and *D. C. Atkins*, J. Colloid Sci. **6**, 223 (1951); *Mankowich, A. M.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 1151 (1952); *Nakagawa, T.*, J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1113 (1956); *Mulley, B. A.*, J. Pharm. Pharmacol. **8**, 774 (1956).

2) *Weiden, M.*, J. Colloid Sci. **8**, 606 (1953); *Livingstone, H. K.*, J. Colloid Sci. **9**, 365 (1954); *Maclay, W. N.*, J. Colloid Sci. **11**, 272 (1956).

3) Will be published elsewhere.

4) *Nakagawa, T., H. Inoue, K. Tori* and *K. Kuriyama*, Nippon Kagaku Zasshi **79**, 1194 (1958).

5) *Nakagawa, T.* and *I. Nakata*, Kôgyô Kagaku Zasshi **59**, 710, 1154 (1956). Cf. C. A. **52**, 4418, 14199 (1958).

6) Drug Standard **21**, 116 (1953).

7) *Siggia, S., A. C. Starke, J. J. Garis* and *C. R. Stahl*, Anal. Chem. **30**, 115 (1958).

8) *Hutchinson, E., A. Inaba* and *L. G. Baley*, Z. Physik. Chem. N. F. **5**, 344 (1955).

9) *Nakagawa, T., K. Kuriyama* and *H. Inoue* (will be published on J. Colloid Sci.). Cf. Kolloid-Z. **161**, 137 (1958).

10) *Nakagawa, T., K. Tori* and *K. Kuriyama*, Nippon Kagaku Zasshi **77**, 1684 (1956). Cf. C. A. **51**, 10187 (1957).

11) *Nakagawa, T., K. Kuriyama, M. Inaba* and *K. Tori*, Nippon Kagaku Zasshi **77**, 1563 (1956). Cf. C. A. **51**, 10187 (1957).

From the Institute "Rudjer Bošković" and Faculty of Sciences, Department of Physical Chemistry, The University of Zagreb (Yugoslavia)

Determination of the Ion Adsorption by the Radioactive Tracer Technique

II. Nd-Ion Adsorption and Coagulation of AgI

By M. J. Herak and M. Mirnik

With 5 figures in 6 details

(Received July 7, 1959)

Introduction

The rôle of the adsorption of the coagulating ion during the coagulation process was – according to the knowledge of the authors – not yet established definitely, possibly because the available techniques could not give the necessary precision. The present paper represents an attempt to determine the dependence of the adsorbed quantity of the coagulating Nd ion during the coagulation process of AgI on: 1. the precipitate age, 2. the concentration of $Nd(NO_3)_3$, 3. the pI value and 4. the concentration of other coagulating ions of different valencies. Further a comparison of the obtained results on adsorption with the coagulation concentrations of ions of different valencies is presented and the coagulation values of the Nd ion are established for the three Ag-halides as a function of the pI value.

The adsorbed quantity of the Nd ion was measured by the radioactive labelling technique using the β^-, γ emitting 11.6 days ^{147}Nd as a tracer.

The aim of this paper is to contribute experimental data to the discussion on theories of double layer and of the colloid stability of ionic (hydrophobic) precipitates.

The precipitates were studied by the "in statu nascendi technique" avoiding many undefined and uncontrolable steps and giving the possibility to define some of the most important factors governing the precipitation.

Experimental

The "in statu nascendi" AgI precipitating systems were prepared by the addition from a pipet of 25 ml. of a $AgNO_3$ solution to 75 ml. of a magnetically stirred NaI + labelled $Nd(NO_3)_3$ solution. The delivery time of the pipet was 25 seconds. The systems were left standing for a given time, after which the mother

liquor was decanted and the precipitate slurry transferred by the aid of a dropper in a second beaker. The precipitate was washed by decantation with a NaI solution of the same pI as the mother liquor till the activity of the washings became negligible. The precipitate was filtered off through a circular filter paper in a metallic funnel of commercial type (Tracerlab. Inc., Catalogue E-8 B). The filter paper with the precipitate was transferred to an aluminium counting tray and counted with a GM-counter. The precipitate + filter paper + counting tray was dried under an infrared lamp and the amount of the isolated AgI precipitate determined by weighing on a semimicrobalance.

The concentrations of the solutions were predetermined to give the final concentrations cited in the figures.

The active $Nd(NO_3)_3$ solution was prepared by dissolution of an active Nd_2O_3 sample in nitric acid. The excess HNO_3 was evaporated under an infrared lamp, and the residue dissolved in a 10^{-4} N HNO_3. 1 ml. of this solution was added to the main precipitating solution. The activity of this solution gave in optimal cases on the precipitates an activity of about 1000 counts per minute. The samples were counted till the total count amounted to about 2000 to 5000 counts. The Nd_2O_3 sample was obtained from *Harwell* with a declared specific activity of 1 mc/g.

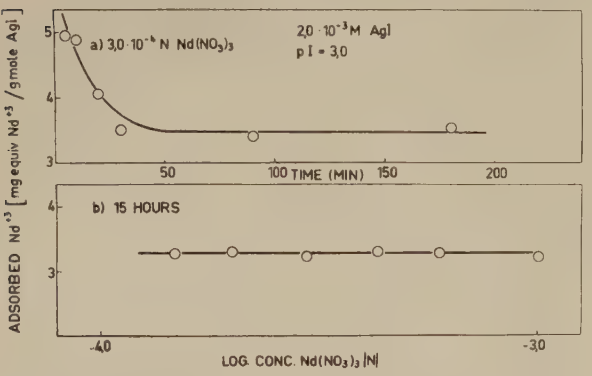


Fig. 1. The influence of the precipitate age (Fig. 1a abscissa) and of the concentration of $Nd(NO_3)_3$ (Fig. 1b, log conc. N $Nd(NO_3)_3$ abscissa) on the amount adsorbed of Nd^{3+} (ordinate, mgequiv. Nd^{3+}/gmole AgI). $2.0 \cdot 10^{-3}$ M AgI, pI = 3.0 for fig. 1a and 15 hours aged AgI for fig. 1b

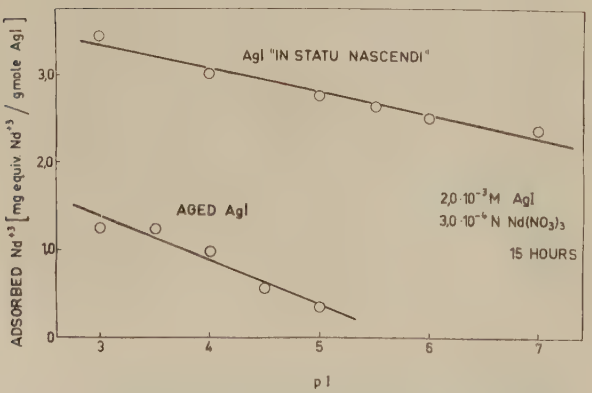


Fig. 2. The interdependence of the adsorbed amount of Nd^{3+} (ordinate, mg equiv. Nd^{3+}/gmole AgI) on the pI value (abscissa) for the AgI „in statu nascendi" aged for 15 hours and for the "aged" precipitate in contact with the $Nd(NO_3)_3$ solution for 15 hours. $2.0 \cdot 10^{-3}$ M AgI, $3.0 \cdot 10^{-4}$ N $Nd(NO_3)_3$

The used chemicals were *Merck* analytical grade. The water was bidistilled, the second time from a silica still.

The aged AgI (fig. 2b) was precipitated by the addition of 500 ml. of a 0.1 N $AgNO_3$ solution to an equal stirred volume of 0.1 N NaI solution. The last parts of the solution were added drop by drop till the precipitate flocculated. The precipitate was decanted several times with water and left standing for 14 days.

The coagulation values of fig. 5 were determined by the technique described elsewhere (1). The intersections of the tangents on the steepest parts of the 10 minutes tyndallograms with the concentration abscissa were taken as the coagulation values.

The pI values were determined by the calculated excess concentrations of NaI except in the pI 5.5 to 7 range where they were determined potentiometrically by the paraffined Ag/AgI electrode (2, 7).

Results

Fig. 1a shows that the adsorbed amount of Nd^{3+} is in the first 50 mins. decreasing with the precipitate age to reach after this time a final value of 3.5 mg. equiv. Nd^{3+}/g mole AgI which remains practically constant even after 15 hours. For practical reasons in subsequent determinations the 15 hours age of precipitates was chosen as representative for the adsorbed amount of Nd^{3+}.

The influence of the concentration of the $Nd(NO_3)_3$ on the adsorption of Nd^{3+} is represented in fig. 1b for concentrations 10^{-4} to 10^{-3} N. At higher concentrations the specific activity of the $Nd(NO_3)_3$ became too low, and it was the same at lower concentrations with the total activity, to give reliable results on adsorption. In the investigated concentration region the amount adsorbed of the coagulating ion is constant and independent on its concentration.

From fig. 2 can be concluded that the amount of the adsorbed ion is a linear function of the pI value. The approximate value of the adsorption capacity Γ[= change of the amount adsorbed per 1 pI unit (mg equiv. Nd^{3+}/g. mole AgI)] in parts per thousand calculated by the formula:

$$\Gamma = \frac{\Delta \text{ ads } Nd^{3+} \cdot 1000}{\Delta \text{ pI} \cdot c_{AgI}} \qquad [1]$$

is 0.25 for the precipitate "in statu nascendi" and about 0.5 for the "aged" precipitate. More significant is the difference between the absolute amounts of the adsorbed ion, which may be characterized by the zero point of the adsorbed amount on the pI axis. For the precipitate "in statu nascendi" the zero point is at about pI = 14.4 while for the "aged" precipitate the zero point is at about 5.7. It

should be emphasized that the difference of both precipitates may be attributed to the difference in the age as well as to the difference in the AgI concentration during the formation of the precipitates.

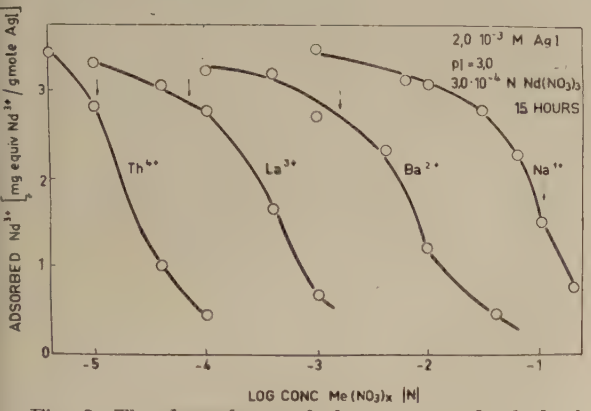


Fig. 3. The dependence of the amount adsorbed of Nd^{3+} (ordinate mg equiv. Nd^{3+}/gmole AgI) on the concentration of $Th(NO_3)_4$, $La(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$ and $NaNO_3$ (abscissa, log conc. N) $2.0 \cdot 10^{-3}$ M AgI, $pI = 3.0 \cdot 10^{-4}$ N $Nd(NO_3)_3$, age of AgI 15 hours. Arrows denoting the coagulation values of the respective ions

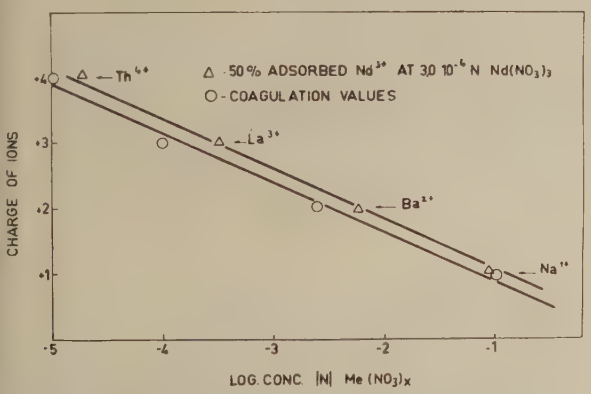


Fig. 4. The dependence of the adsorbed amount of Nd^{3+} (50% of the maximal value, $3.0 \cdot 10^{-4}$ N $Nd(NO_3)_3$) on the (abscissa, log conc. N) concentration of coagulating ions of different valencies (ordinate) compared with the influence of the valency (ordinate) of the coagulating ion on its coagulation value (abscissa) (*Schulze-Hardy* rule)

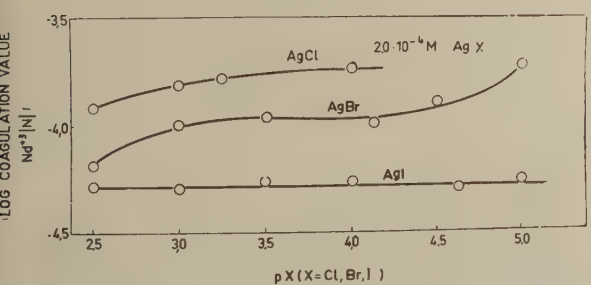


Fig. 5. The plot "coagulation value of Nd^{3+} (ordinate, log conc. N) against pX (abscissa, X = Cl, Br, I)" for AgCl, AgBr and AgI. $2.0 \cdot 10^{-4}$ M AgX

Fig. 3 shows that the adsorbed Nd ion can be desorbed by the addition of other coagulating ions of different valencies. The general character of the curves "amount adsorbed – log concentration of desorbing ion" seems to be bilogarithmic under the assumption that the amount desorbed (x in % of the maximal value) is replaced by an equivalent amount of the desorbing ion.

The concentration at which 50% of the Nd^{3+} remains adsorbed ($100 - x = 50$) was taken as a characteristic desorption concentration and plotted in fig. 4 against the valency of the second ion. For comparison in fig. 4 the coagulation values of the same ions were plotted as a function of their valencies representing the well known *Schulze-Hardy* rule (3, 4). The linear relationship "valency-coagulation value", as well as "valency-logarithm characteristic desorption concentration" are evidenced. It must be stressed however that the influence of the Nd concentration was not yet studied and that the curves may be shifted along the concentration desorbing ion axis with the change of the concentration of the adsorbed (Nd) ion. Thus in formula (2) the ratio between the concentration of both ions was inserted.

The coagulation values for Nd^{3+} by the "in statu nascendi" technique were not yet published, therefore the interdependence of the Nd-coagulation values on the pX (X = Cl, Br, I) for the three Ag-halides are plotted in fig. 5. The independence of the Nd-coagulation value on the pI value is reproduced (5), while the coagulation values on AgCl and AgBr show a slight dependency on the pX values, which may be caused by the fact that the observed coagulations are processes partly mixed with recrystallizations and crystallizations.

Discussion

The adsorbed quantity of ions on a solid as well as of ions involved in a precipitation process should be determined in situ. After the precipitation process is finished any treatment of the precipitate may disturb the adsorption equilibrium. As example, correct would be the determination of the adsorbed amount from the difference of the absolute total amount of the coagulating ion present and the amount present in the solution after the adsorption equilibrium is established. As the coagulation values are rather high (except for four valent ions) the amount adsorbed is small compared with the amount in solution and the error of the practical analytical deter-

minations is of the same order of magnitude or even higher than the measured effect. Therefore the adsorbed quantity was determined by counting the activity of the washed and dried precipitates. The proof of the applicability of the method used are the consistency and the good reproducibility of the results, as well as the fact that the amount adsorbed is independent of the time of washing as well as of the volume of the washing solution.

The first paper of this series (6) was dealing with the adsorption of an ion of the same charge sign as was the charge sign of the precipitate. Therefore the rôle of the adsorbed ion in the coagulation process was not known. The adsorbed ion was the *neben-* and not the counter-ion.

In the present paper the rôle of the adsorption of the coagulating counter ion in the coagulation process was studied. At a given concentration of the coagulating solid and at a concentration of the coagulating ion which is higher than the coagulation value[1]), the amount adsorbed after one hour of the precipitate age is constant and independent of the concentration (fig. 1). The conclusion can be made that at the coagulation value the saturation for the adsorption on the primary particles is reached.

In the paper (7) the linear relationship between the pI value and the amount adsorbed of the potential determining and stabilizing (I^-) ion was established potentiometrically. The adsorption capacity for this ion was determined as 0.6–0.9 parts per thousand for the 10^{-3} M AgI sol coagulated by Na^+ in the negative stability region ($1 < pI < 9.8$). It may not be accidental that the adsorption capacity of the coagulating counter ion (0.25 parts per thousand) and of the potential determining ion are of the same order of magnitude. Further experiments have to elucidate the interdependence of the zero points of adsorption of these ions and of the factors influencing them.

For a better understanding of the nature of the adsorption-desorption processes with nonisotopic carriers, which are at the same time ion exchange processes, the experiments of fig. 3 were performed. For a given concentration of the adsorbed coagulating ion the amount desorbed is a function of the concentration and of the valency of other ions present. The main desorption is occurring at concentrations which are higher than the coagulation value of the desorbing ion, as is higher the concentration of the adsorbed coagulating ion. The experiments show that an adsorbed ion can be desorbed with any other ion, but the logarithms of concentrations necessary for the same percentual desorption are proportional to the valency of the desorbing ion (fig. 4). This regularity was however observed when both coagulating ions were present from the beginning of the precipitation process.

The obtained curves could be represented by the formula

$$\log c''/c' = \text{const} + \log x/(100 - x) \qquad [2]$$

(c'' concentration of the desorbing ion, c' concentration of the labelled adsorbed ion, x desorbed amount in per cent of the maximal value of the adsorbed ion).

Fig. 4 shows that a close connection between the coagulation values and adsorption-desorption equilibria for ions of different valencies exists and further experiments have to elucidate quantitatively the correctness of the above formula and the interrelation between the constant of the above formula and the coagulation values.

Summary

The adsorption equilibrium between the negative AgI and the coagulating Nd^{3+} is established in about 30 minutes during the coagulation by the "in statu nascendi" technique.

The amount adsorbed of the coagulating ion (Nd^{3+}) is at a given pI value independent of its concentration in the concentration region above its coagulation value.

The amount adsorbed of the coagulating ion at a given concentration of it decreases linearly with the pI value. The extrapolated zero point of adsorption depends on the way of preparation of the precipitates.

The adsorption capacity (the slope) for the precipitate "in statu nascendi" AgI 10^{-3} M, is 0.25 parts per thousand (mg equiv. Nd^{3+}/(pI · gmole AgI)), the extrapolated zero point at about pI = 14.5. On aged precipitates, prepared by mixing of concentrated solutions (0.1 N)) the amount adsorbed at a given pI value is for about 2 mg equiv. Nd^{3+}/gmole of AgI lower (zero point 5.7).

The amount adsorbed of a given ion (Nd^{3+}) at a given concentration depends on the concentration and valency of other "desorbing" ions present. The logarithm of concentration of the "desorbing" ion at which 50% of the adsorbed ion is desorbed decreases linearly with the valency of the desorbing ion. The slope is equal to the slope of the linear function "logarithm coagulation value—valency of the coagulation ion".

[1]) The concentration of the coagulating ions may be changed for some powers of ten. The region of high concentrations where the coagulations occur are separated from the region where no coagulations can be observed by a narrow transition region of some 5 to 10% only of the absolute concentration. Therefore an empirical method of the determination of the critical limiting concentration was developed and the critical concentration called coagulation value (1).

The coagulation values of Nd^{3+} on AgI are independent on the pI value, while a slight influence of the pCl and pBr values are observed on the respective precipitates.

Zusammenfassung

Das Adsorptionsgleichgewicht zwischen negativ geladenem AgJ und koagulierendem Nd^{3+} bildet sich innerhalb etwa 30 min während der Koagulation bei der Technik „in statu nascendi" aus.

Der adsorbierte Betrag am koagulierenden Ion (Nd^{3+}) ist bei einem gegebenen pJ-Wert unabhängig von seiner Konzentration im Konzentrationsbereich oberhalb seines Koagulationswertes.

Der adsorbierte Betrag an koagulierenden Ionen bei einer gegebenen Konzentration nimmt linear mit dem pJ-Wert ab. Der extrapolierte Nullpunkt der Adsorption hängt von dem Gang der Präparation des Präzipitates ab.

Die Adsorptionskapazität (der Gang) für das Präzipitat „in statu nascendi" AgJ 10^{-3} M ist 0,25 Teile auf Tausend (mg Äquiv. Nd^{-3}/(pJ · gmole AgJ)), der extrapolierte Nullpunkt liegt bei etwa pJ = 14,5. Für gealterte Präzipitate, präpariert durch Mischen von konzentrierten Lösungen (0,1 N), ist der adsorbierte Betrag für einen gegebenen pJ-Wert für etwa 2 mg Äquivalente Nd^{3+}/gMol von AgJ geringer (Nullpunkt 5,7).

Der adsorbierte Betrag für ein gegebenes Ion (Nd^{3+}) bei gegebener Konzentration hängt von der Konzentration und der Wertigkeit anderer desorbierender Ionen ab, die anwesend sind. Der Log. der Konzentration des desorbierenden Ions, bei dem 50% des adsorbierten Ions desorbiert ist, nimmt linear mit der Wertigkeit des desorbierenden Ions ab. Die Neigung ist gleich der Neigung der linearen Funktion „Koagulationswert/Valenz des koagulierenden Ions". Die Koagulationswerte von Nd^{3+} auf AgJ sind unabhängig vom pJ-Wert, während ein geringer Einfluß der pCl und pBr-Werte bei den bezüglichen Präzipitaten beobachtet werden.

References

1) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 1557 (1951).

2) *Mirnik, M.* and *B. Težak*, Arhiv kem. **23**, 14 (1951).

3) *Težak, B., E. Matijević* and *K. F. Schulz*, J. Phys. Chem. **59**, 769 (1955).

4) *Težak, B.* et al., Disc. Faraday Soc. **18**, 63 (1954).

5) *Mirnik, M., F. Flajšman, K. F. Schulz* and *B. Težak*, J. Phys. Chem. **60**, 1473 (1956).

6) *Schulz, K. F.* and *M. J. Herak*, Croat. Chem. Acta **30**, 127 (1958).

7) *Mirnik, M.* and *B. Težak*, Trans. Faraday Soc. **50**, 65 (1954).

From the Laboratory of Physical Chemistry, University of Zagreb, Croatia (Yugoslavia) and Clarkson College, Potsdam, New York (USA)

Coagulation of Silver Halide Sols by Thorium Nitrate in the Presence of Potassium Nitrate and Potassium Sulfate[1])

By K. F. Schulz[2]) *and E. Matijević*[2])

With 9 figures

(Received October 18, 1959)

Introduction

The coagulation effects of thorium salt solutions upon lyophobic sols, such as silver halides, have already been a subject of extensive investigations. The highly charged thorium ion and its complexes are very powerful coagulating agents and in addition they can, under suitable conditions, reverse the original charge of colloidal particles.

A typical 10-minutes coagulation curve obtained with thorium nitrate solutions for a silver iodide sol prepared in excess of iodide ions is given in fig. 1. Two very pronounced turbidity maxima (II, IV) and two minima (I, III) appear on the curve, separated by three limits (*A*, *B*. *C*). The *coagulation* limit of the thorium ion (or complex) is represented by *A*. When this part of the curve is extrapolated to zero turbidity the intersection with X-axis gives the critical coagulation concentration (1). Limit *B* represents the beginning of the concentration region where thorium complexes cause the reversal of charge and we will refer to this limit as to the *stabilization* limit. Finally, *C* again represents a coagulating limit, but in this case the coagulation is caused by the neben-ion (nitrate) on sols of reversed charge. This basic picture has been obtained before (2–7) for different silver halide sols. However, the appearance (or disappearance) of maxima and minima shown in fig. 1 as well as their relative position depends on the electrolytic medium that contains dissolved thorium salts. Thorium ions may undergo hydrolysis as well as complex formation with other ions with the accompanying changes in charge, size and chemical properties. These, in turn, greatly affect the whole coagulation picture. Coagulation data can, therefore, serve two purposes: either to demonstrate how the different thorium species influence the coagulation process or to detect complex species in solution from coagulation effects. In order

[1]) Supported in part by U.S. Atomic Energy Commission Contract No. AT (30–1)–1801.

[2]) Present address: Clarkson College, Potsdam, New York.

to elucidate all these effects systematic experimental work is required. Data published so far give some indication but are insufficient to describe completely the complicated phenomena.

In our earlier work (5–7), we have shown some basic features of coagulating with thorium nitrate solutions and the effects of "ageing" of these solutions using mainly silver bromide sols *in statu nascendi*.

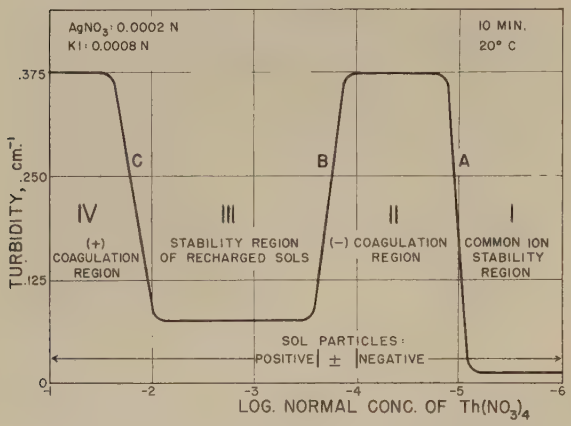


Fig. 1. A typical coagulation curve for silver iodide sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate. Concentrations: $AgNO_3$ 2×10^{-4} *N*, KI 8×10^{-4} *N*, $Th(NO_3)_4$—varied from 1×10^{-6} to 1×10^{-1} *N*, Notations: I – common ion stability region, II – negative coagulation region; silver iodide coagulated by thorium ions (or hydrolyzed complexes), III – stability region of recharged sols, IV – positive coagulation region; recharged silver iodide coagulated by nitrate ions; *A* and *B* coagulation limits, *C* stabilization limit. Plotted turbidities are measured 10 minutes after mixing the reacting components

In this paper we shall discuss the coagulation of silver halide sols by thorium nitrate solutions to which certain amounts of potassium nitrate or potassium sulfate have been added. The coagulation picture becomes quite different upon addition of these neutral electrolytes. On the other hand data are now available on the complex formation between thorium ions and sulfate and nitrate (8–10) that make it possible to explain some effects which were previously very difficult to account for. The latter refers especially to very large *antagonistic* effects of thorium ions in the presence of sulfate ions.

In another paper we shall describe the effect of hydrolysis of thorium ions on their coagulation ability (11).

Experimental

The coagulation effects were observed on sols *in statu nascendi* using a technique described previously (1, 12). This consists mainly in following the changes in turbidities of sols, obtained by mixing in test-tubes a solution of silver nitrate with a solution containing the halide component, thorium nitrate and any other additional electrolyte (such as KNO_3, K_2SO_4, HNO_3, etc.). In the present experiments the concentration of the silver halide and of the excess halide as well as the concentration of added KNO_3 or K_2SO_4 in one run was kept constant. However, each test tube contained a different amount of $Th(NO_3)_4$. All solutions were chosen to give a final volume of 10 cc. in each test-tube, and concentrations were calculated for this volume.

For turbidity measurements a *Zeiss* turbidimeter in combination with a *Pulfrich* photometer was utilized. The changes in turbidities were followed from the first minute until 2 hours after mixing the components, but in all diagrams the turbidities read after 10 minutes were plotted. This time was found to be critical for coagulation of silver halides, especially of silver iodide and silver bromide (1). All plots are made in the same way as already shown in fig. 1, *i. e.*, the turbidities at 10 minutes are plotted against the varying concentration of $Th(NO_3)_4$.

The charge on sol particles was determined qualitatively using a capillary electrophoresis cell and a slit ultramicroscope.

All chemicals were of the highest purity grade and the water used was doubly distilled, the second time from an all Pyrex still.

Results

Effect of KNO_3

The influence of the addition of KNO_3 on coagulation of silver iodide by thorium nitrate is shown in fig. 2. Each curve represents a system with a different content

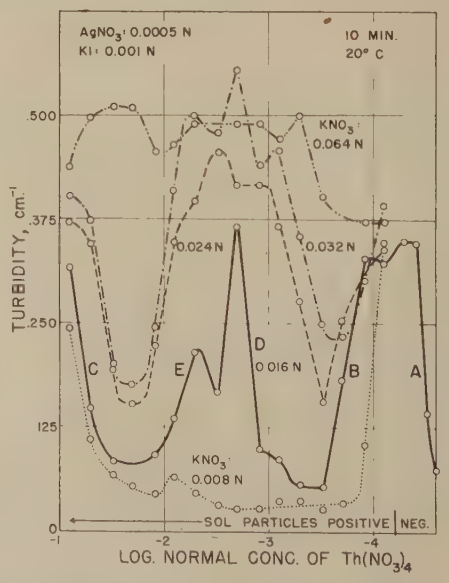


Fig. 2. Coagulation curves for silver iodide sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate in the presence of added KNO_3. Each curve represents a run with different but constant amount of potassium nitrate. In addition to two regular maxima a third maximum (between limits *D* and *E*) is apparent. Concentrations of all components are given in the diagram

of KNO_3 while silver iodide and excess iodide was kept constant. The limits denoted with *A*, *B*, and *C* on the curve drawn with a full line correspond to limits denoted with same letters in fig. 1. However, their relative position is different for several reasons, *viz.* different sol concentration, different excess of iodide ions and presence or absence of

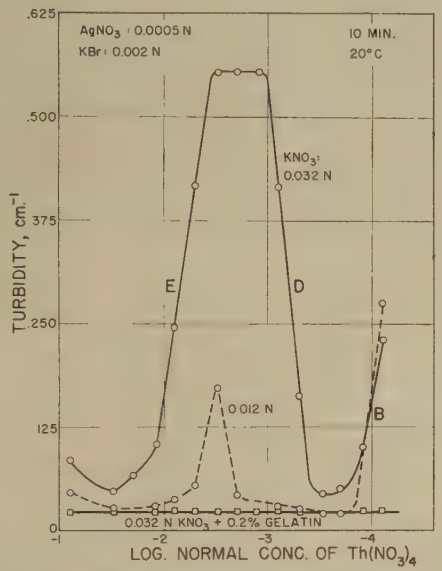


Fig. 3. Coagulation curves for silver bromide sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate in the presence of potassium nitrate. Squares denote a run where in addition to KNO_3 (0.032 *N*), gelatin (0.2%) was added. Sol particles are positively charged in the whole concentration region given in the diagram

HNO_3 and KNO_3, respectively. In addition a new maximum appears in the stability region of the recharged sol. This maximum becomes more pronounced with increasing concentration of added potassium nitrate. Electrophoretic experiments have shown that all sols in the region of the new maximum are positive, i. e., the charge remains reversed in comparison to the original negative charge of silver iodide particles, which still pertains at very low concentrations of $Th(NO_3)_4$ (in the vicinity of the limit *A*).

Fig. 3 shows that a very similar effect is observed also with a silver bromide sol. In addition to the two curves demonstrating the influence of different concentrations of KNO_3 on the appearance of the new maximum, a curve is plotted (denoted with squares) where a small amount of gelatin (0.2%) has been added to a system containing 0.032 *N* KNO_3 and $AgNO_3$ and KBr as in all other systems on this figure. The otherwise very large maximum completely disappeared in the latter case. It has been shown previously (13) that such an influence of gelatin upon a precipitation process indicates a coagulation phenomenon. Therefore, we may conclude that under the conditions where our new maximum appears, another coagulation process takes place.

In fig. 4 the influence of the change in concentration of the excess stabilizing ion is shown. With decreasing concentration of KBr the new maximum becomes larger and

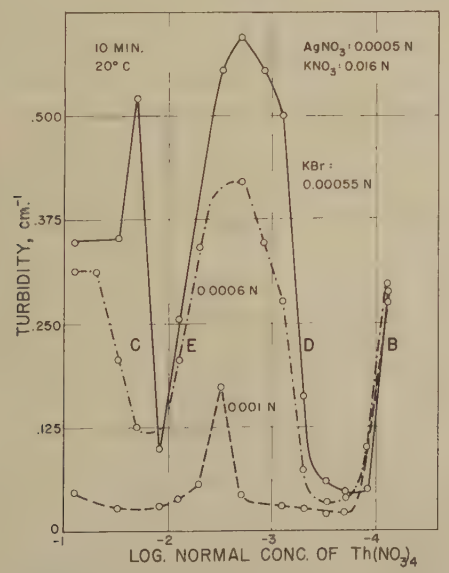


Fig. 4. Influence of the change in the concentration of the stabilizing ion (Br^-) on the coagulation curve for thorium nitrate at constant concentration of KNO_3 (0.016 *N*) for silver bromide sol *in statu nascendi*

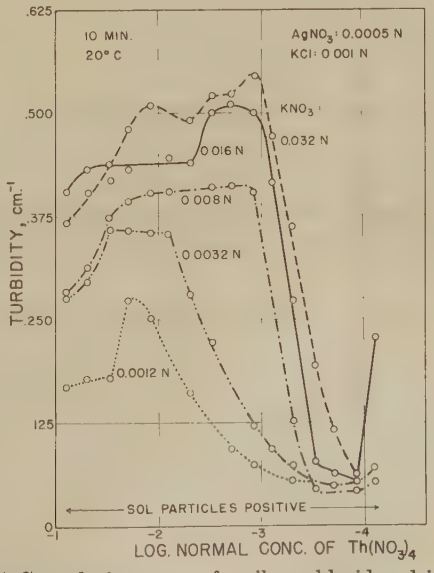


Fig. 5. Coagulation curves for silver chloride sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate in the presence of different but constant concentrations of KNO_3 10 minutes after mixing the reacting components

its coagulation limit D is shifted towards lower concentrations of $Th(NO_3)_4$. It is interesting to note that a similar effect is obtained by raising the KNO_3 concentration at constant KBr (fig. 3).

In all the systems represented by figs. 3 and 4 the charge of sol particles was reversed, i. e., positive.

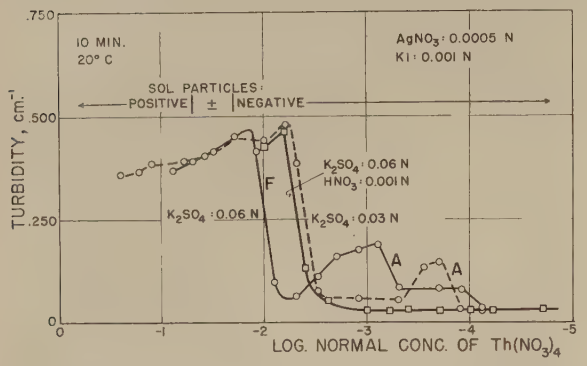


Fig. 6. Coagulation curves for silver iodide sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate solutions in presence of K_2SO_4. To systems denoted with squares, nitric acid (0.001 N) was added

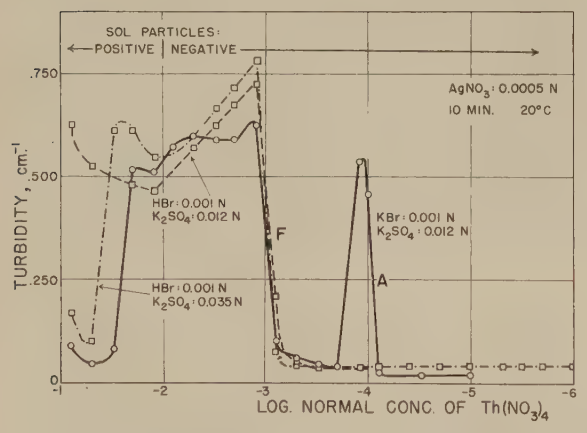


Fig. 7. Coagulation curves for silver bromide sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate solutions in presence of K_2SO_4. With squares denoted systems were prepared using HBr, and with circles using KBr

Finally, in fig. 5 the coagulation effects of $Th(NO_3)_4$ in the presence of KNO_3 using silver chloride sol are demonstrated. The picture appears to be slightly different since the stability region between the limits C and E has practically disappeared and the two maxima at higher $Th(NO_3)_4$ concentrations seem to be merged into one rather wide maximum.

Effect of K_2SO_4

Upon addition of K_2SO_4 to $Th(NO_3)_4$ the whole coagulation picture becomes quite different. Fig. 6 shows as an example three coagulation curves of a silver iodide sol, in the presence of K_2SO_4 (0.03 and 0.06 N). One system contained nitric acid (0.001 N) in addition to K_2SO_4 (0.06 N). In absence of HNO_3, two maxima appear. The lowest limit seems to correspond to the limit A in fig. 1, representing thus the first coagulation region (II). At higher concentrations of $Th(NO_3)_4$ another turbidity maximum appears which extends into the region of very high $Th(NO_3)_4$ concentrations. When nitric acid is added the first maximum disappears completely and only one (the second) turbidity maximum is formed.

Electrophoretic mobility measurements have revealed that sols remained negatively charged up to rather high concentrations of thorium nitrate [$\sim 2 \times 10^{-2}$ N $Th(NO_3)_4$]. Above this concentration is a narrow region where both negative and positive particles appear [$2–5 \times 10^{-2}$ N $Th(NO_3)_4$] and at still higher concentrations of $Th(NO_3)_4$ they finally become positive. The charge picture is, thus, quite different than in the systems in the presence of KNO_3.

Very similar effects were obtained with silver bromide sols. Again three curves have been chosen as examples and are reproduced in fig. 7. Here the difference in the concentration of hydrogen ions is obtained by using either KBr or HBr as a precipitating component. Similarly to previous systems, the run made with KBr gave a curve with two maxima whereas in the presence of HBr only one maximum is formed.

When silver chloride sol was coagulated with thorium nitrate in presence of potassium sulfate the picture appears to be more complicated, although some general features show resemblence to results obtained with silver bromide and silver iodide sols. Curves denoted with a and b in fig. 8 show the effect of two different concentrations of K_2SO_4 (0.004 and 0.008 N) when the chloride component is added in the form of KCl. If equivalent concentration of HCl is added instead of KCl curves c, d and e are obtained for three different amounts of K_2SO_4. The effect of increase of HCl is shown with curve f, which represents a system containing the same amount of K_2SO_4 as the system denoted by d. In all cases the relatively simple coagulation curve which is obtained in absence of K_2SO_4 has been substituted by a rather complicated curve showing a more or less pronounced intermediate maximum that is strongly dependent on p_H and the concentration of K_2SO_4.

Discussion

Effects of potassium nitrate on coagulation of silver halides by thorium nitrate

Bosch and *Haemers* (14) have investigated the influence of KNO_3 on the coagulation of silver iodide sols by thorium nitrate. The purpose of their work was to explore coagulation effects of a pair of electrolytes [$Th(NO_3)_4$ – KNO_3]. Furthermore, they reported results for influences of the addition of KNO_3 on the stabilization limit *B* and the second coagulation limit *C* of thorium nitrate. They have shown that the stabilization limit is shifted towards higher concentrations of thorium nitrate with increasing addition of KNO_3 whereas the second coagulation limit *C* of thorium nitrate

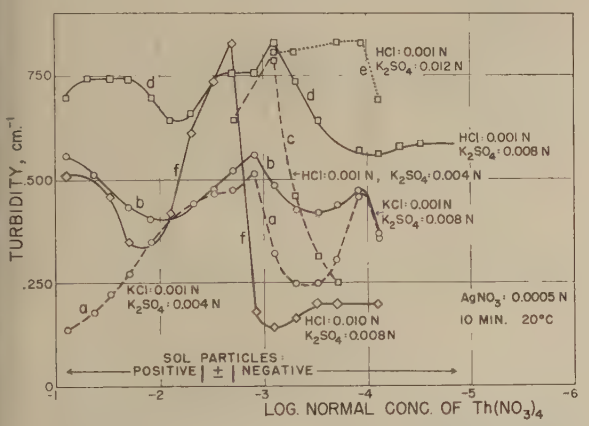


Fig. 8. Coagulation curves for silver chloride sol *in statu nascendi*, coagulated by thorium nitrate solutions in the presence of K_2SO_4. Description of figures is given in the diagram

was very markedly shifted towards lower concentrations of $Th(NO_3)_4$ with increasing KNO_3. The influence on limit *C* was much larger than that on limit *B*. We have found the same effects in our systems (see e. g., figs. 2 and 3). In addition we have established that a new maximum is formed in the stability region of recharged sols. Although the appearance of this maximum is puzzling at first, its existence can be explained. Firstly, the gelatin experiments (fig. 3) have revealed that the maximum represents an additional coagulation process, and secondly, the electrophoretic experiments have shown that the sol particles throughout the whole region are positively charged. The coagulation, therefore, can only be caused by the anions present in the solution, *viz.*, the nitrate ion. We already have one coagulation maximum caused by the presence of nitrate ions, that of region (IV) with the coagulation limit *C*. However, with decreasing concentration of thorium nitrate, the charge density decreases reaching a very low value at the lower end of the stability region (III). It has been shown on coagulation of silver halides with simple electrolytes, that in general with lowering the charge densities the coagulation concentration of monovalent counterions decreases rapidly (15–17). The same effect has also been observed when coagulating positive sols with nitrates (18). It is, therefore, reasonable that changing the charge density by changing the concentration of thorium ions a second coagulation maximum caused by nitrate ions may appear. Experiments in fig. 4 are additional support for this explanation. By decreasing the bromide concentration the new maximum becomes more pronounced. The smaller the excess of stabilizing (bromide) ions the lower is the charge density of the original sol and the less number of sites for adsorption of thorium complexes are available resulting in lower charge density of the recharged sol and therefore, the coagulation of nitrate ions becomes more efficient. Finally, the experiments with silver chloride give the same picture. Silver chloride sols are known to be the least charged sols among silver halides. It appears that even at very high thorium nitrate concentrations the sol particles are still weakly charged so that even the stability region between *C* and *E* in the presence of KNO_3 completely disappears.

Effects of potassium sulfate on coagulation of silver halides by thorium nitrate

There are a few basic differences between systems that are coagulated by thorium nitrate in the absence and in the presence of K_2SO_4, respectively. Firstly, in the presence of sulfate ions the recharging power of thorium nitrate solutions is very markedly decreased. Sols remain negative up to very high concentrations of $Th(NO_3)_4$ ($\sim 10^{-2}$ *N*). Secondly, the first coagulation maximum (II) either completely disappears (in acid solutions) or becomes much smaller (in neutral solutions). Instead, another maximum appears in all three types of sols investigated giving a sharp limit *F*, still within the concentration region where the particles carry a negative charge.

The coagulation effects of thorium nitrate in the presence of sulfate can be explained if the complexing of thorium by sulfate is

considered. *Zebroski, Alter* and *Heumann* (9) have shown that thorium ion very strongly binds sulfate into complexes of following types:

$$Th^{4+} + HSO_4^- \rightleftarrows ThSO_4^{++} + H^+ \qquad K = 159$$
$$Th^{4+} + 2\,HSO_4^- \rightleftarrows Th(SO_4)_2 + 2\,H^+ \qquad K = 2850$$
$$Th^{4+} + 2\,HSO_4^- \rightleftarrows Th(HSO_4SO_4)^+ + H^+ \qquad K = \sim 800$$

where K represents the equilibrium constant for each reaction. These data are obtained in solutions of perchloric acid and an ionic strength, μ, of 2.0 M.

It is worthwhile noting that the equilibrium constants for thorium reactions with nitrate ions are as follows (8, 9):

$$Th^{4+} + NO_3^- = Th(NO_3)^{3+} \quad (K = 4.73 \text{ for } \mu = 0.5)$$
$$Th^{4+} + NO_3^- = Th(NO_3)^{3+} \quad (K = 2.83 \text{ for } \mu = 5.97)$$
$$Th^{4+} + 2\,NO_3^- = Th(NO_3)_2^{2+} (K = 1{,}41 \text{ for } \mu = 5.97)$$

indicating a great difference in complexing affinity between nitrate and sulfate ions with thorium ions.

In neutral solutions the situation becomes more complicated since Th^{4+} undergoes hydrolysis and species other than Th^{4+}, such as $Th(OH)_2^{2+}$, $Th_2(OH)_2^{6+}$ or $Th(OH)^{3+}$ are present (19,20). There are no data available on complexing of such species with sulfate ions.

We believe that in acid solutions the coagulation maximum of silver halides is produced by the thorium-sulfate complex, probably $Th(SO_4)^{2+}$ since the coagulation concentration corresponds to that of a divalent counterion. The reversal of charge takes place only at very high concentrations of thorium. This indicates that either the above complex becomes adsorbed or that there are some other thorium species, which are able to reverse the charge, besides the sulfate complex, present in the solution.

In neutral solutions two maxima appear one of which is identical with the maximum in acid solutions. The second maximum appears at lower $Th(NO_3)_4$ concentrations which lower limit corresponds most probably to the limit denoted as A in fig. 1. We believe that this maximum is caused by hydrolysed thorium species which are not bound to sulfate.

Antagonistic effects with thorium ions

In studying the coagulation effects of pairs of electrolytes upon a lyophobic sol the combination of thorium nitrate with potassium nitrate and potassium sulfate was rather popular (14, 21–24).

According to data obtained by *Bosch* and *Haemers* (14) and our own results, which we did not report, the ion pair $Th(NO_3)_4 - KNO_3$ shows an *additivity* effect.

However, the electrolyte pair $Th(NO_3)_4 - K_2SO_4$ exhibits an extremely strong *antagonistic* effect (21, 23, 24). In fig. 9 we have reproduced two curves in a plot which is usually utilized in demonstrating coagulation effects of pairs of ions (21, 22, 24). The upper curve represents the $Th(NO_3)_4 - K_2SO_4$ "antagonistic" curve for silver iodide sol *in statu nascendi* in acid solutions (HNO_3 = 0.001 N),

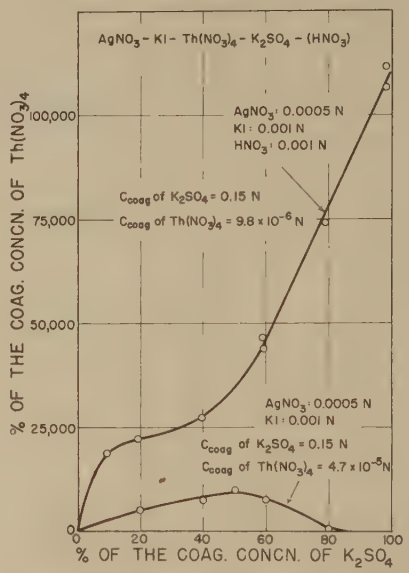


Fig. 9. Antagonistic curves of the salt pair $Th(NO_3)_4$-K_2SO_4 for silver iodide sol *in statu nascendi*. The upper curve represents systems containing HNO_3 (0.001 N), and for calculating the curve coagulation limits denoted by F (fig. 6) were utilized. The values of the lower curve were calculated from limits A (fig. 6) of systems containing no HNO_3

whereas the lower curve represents the same system in absence of HNO_3. The upper curve was calculated from the only coagulation limit that appears in acid solutions (F, fig. 6) whereas the lower curve is based on the concentration changes of the first coagulation limit (A, fig. 6) in neutral solutions.

The strong antagonistic effect for the ion pair $Th(NO_3)_4 - K_2SO_4$ is believed to be caused by strong electrostatic interactions between the coagulating ion (Th^{4+}) and the *neben*-ion (SO_4^{2-}) in the solution causing a markedly reduced activity of thorium ion (21, 22). It seems to us, however, this tremendous *apparent antagonistic* effect is due primarily to the removal of thorium ions in acid solution into complex ions of lower

charges. This is in agreement with experiments on positive sols where higher charged nebenions showed very little influence on the coagulation effects of pairs of ions (24).

In addition, the upper curve in fig. 9 at higher K_2SO_4 concentrations deviates from an usual antagonistic shape. This is very probably caused by formation either of neutral complexes between thorium and sulfate ions, $Th(SO_4)_2$, or double salts of the type $Th(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4$ (25). In both cases one would expect that the coagulation concentration of the thorium component would tend toward infinity. Therefore, antagonistic effects of the electrolyte pair "thorium nitrate – potassium sulfate" can not be treated as a system of simple electrolytes where no complexing occurs.

The lower curve has the shape and magnitude of antagonistic curves for $(3_1 - 1_3) + (2_1 - 1_2)$ electrolyte pairs in similar systems (24). It is possible that in this case (neutral solutions) we are actually dealing with the ion pair $Th(OH)^{3+} - SO_4^{2+}$ which causes the antagonistic effect.

Acknowledgment

We wish to record our thanks to Professor *Božo Težak* for his interest in this work.

Summary

When silver iodide, silver bromide and silver chloride sols *in statu nascendi* are coagulated by thorium nitrate in the presence of potassium nitrate, three coagulation maxima appear. Two of them are identical with maxima that are found in absence of KNO_3, denoted with (II) and (IV) in fig. 1. The new maximum appears in the stability region of recharged sols (III). It is believed that this maximum is also—as maximum (IV)—caused by the coagulation of recharged silver halide sols by nitrate ions. Appearance of two nitrate coagulation maxima is explained by different charge densities on sol particles at various concentrations of $Th(NO_3)_4$ where they are formed. The new maximum indicates a lower charge density of sol particles. The possibility that the new maximum could have been caused by ionic complex species between thorium and nitrate ions has been rejected for data are available that the equilibrium constant for such complexes is small.

In the presence of K_2SO_4 the coagulation effects of thorium nitrate on silver halide sols are markedly different. In acidified solutions only one coagulation maximum appears at rather high thorium nitrate concentrations [$\sim 10^{-3}$ N $Th(NO_3)_4$] and the sol remains negatively charged [up to $\sim 10^{-2}$ N $Th(NO_3)_4$] This is explained by complex formation of Th-ions and sulfate ions whereby ionic species of lower charge are formed, which exert a weaker coagulation effect. In neutral solutions another maximum at lower concentration of $Th(NO_3)_4$ is formed which appears to be the usual coagulation maximum produced by hydrolyzed thorium ions.

The antagonistic effects of the salt pair $Th(NO_3)_4$-K_2SO_4 upon the coagulation of silver halides has been discussed and we have concluded that the large effects repeatedly reported can be explained not by simple electrostatic effects of ions in solution but rather by the formation of complexes between Th- and SO_4-ions.

Zusammenfassung

Die Koagulationseffekte des Thoriumnitrats in Anwesenheit von Kaliumnitrat und Kaliumsulfat an Silberhalogenid-Solen *in statu nascendi* wurden ausführlich untersucht.

Wenn Silberhalogenid-Sole durch Thoriumnitrat-Lösungen koaguliert werden, bilden sich zwei Koagulationsmaxima (II und IV, Abb. 1). Bei sehr niedrigen Konzentrationen des Thoriumnitrats koaguliert das Thorium-Ion (oder Komplex) die negativen Silberhalogenid-Sole, während bei höheren Thoriumnitrat-Konzentrationen die ungeladenen Sole durch die Nitrat-Ionen koaguliert werden. Zwischen den zwei Maxima besteht ein weites Gebiet der stabilen umgeladenen Sole (III). Unter dem Zusatz von konstanten Mengen des Kaliumnitrats wird in diesem Gebiet ein neues (drittes) Maximum gebildet (Abb. 2–5), das auch als Koagulationsmaximum identifiziert wurde. Es wird angenommen, daß dieses Maximum wieder eine Koagulation der umgeladenen Silberhalogenid-Sole durch Nitrat-Ionen darstellt. Das Auftreten von zwei Koagulationsmaxima, verursacht durch Nitrat-Ionen, wird durch die verschiedenen Ladungsdichten an Solteilchen in Gebieten der Thoriumnitrat-Konzentrationen, in denen Maxima erscheinen, erklärt. Die Möglichkeit eines Koagulationseffektes der komplexen Ionen zwischen Thorium und Nitrat wurde ausgeschlossen, da die Gleichgewichtskonstante solcher Komplexe ziemlich niedrig ist.

In Anwesenheit von Kaliumsulfat sieht die Koagulationskurve für Silberhalogenid Sole sehr unterschiedlich aus (Abb. 6–8). In den mit Salpetersäure (0,001 N) versetzten Solen erscheint nur ein Maximum bei ziemlich hohen Thoriumnitrat-Konzentrationen

[$\sim 10^{-3}$ N $Th(NO_3)_4$],

wobei die Solteilchen noch immer negativ sind. Da Thorium- und Sulfat-Ionen sehr stabile Ionen-Komplexe bilden, die eine niedrigere Valenz aufweisen, kann das Maximum als Folge der Koagulationseffekte solcher Komplexe an die Silberhalogenid-Sole angesehen werden. In neutralen Lösungen zeigt sich neben dem beschriebenen Maximum noch ein anderes Maximum bei niedrigerer Thoriumnitrat-Konzentration. Dieses Maximum, hervorgerufen durch die hydrolysierten Thorium-Ionen, scheint das „normale" Koagulationsmaximum zu sein.

Die *antagonistischen* Effekte des Salzpaares $Th(NO_3)_4$-K_2SO_4 bei der Koagulation der Silberhalogenide wurden diskutiert, und es wurde geschlossen, daß die großen Effekte, die wiederholt veröffentlicht worden waren, sehr schwer nur durch die elektrostatischen Anziehungen zwischen den Ionen erklärt werden können. Die Komplexbildung zwischen Thorium- und Sulfat-Ionen wird für den sogenannten antagonistischen Effekt in diesem Falle als verantwortlich angesehen.

References

1) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Phys. Chem. **55**, 1557 (1951).

2) *Gorochowsky, G. N.* and *J. R. Protass*, Z. phys. Chem. A **174**, 122 (1935).

3) *Kruyt, H. R.* and *S. A. Troelstra*, Kolloid-Beih. **54**, 262 (1943).

4) *Gillis, J.* and *J. Eeckhout*, Natuurw. Tijdschr. Belg. **19**, 49 (1937).

5) *Matijević, E.* and *B. Težak*, Arhiv kem. **22**, 62 (1950).

6) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1602 (1951).
7) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1605 (1951).
8) *Day, R. A.* and *R. W. Stoughton*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5662 (1950).
9) *Zebroski, E. L., H. W. Alter* and *F. K. Heumann*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5646 (1951).
10) *Schulz, K. F.* and *M. J. Herak*, Croat. Chem. Acta **29**, 49 (1957).
11) *Matijević, E., M. B. Abramson, K. F. Schulz* and *M. Kerker*, J. Phys. Chem. (to be published).
12) *Matijević, E.* and *B. Težak*, Kolloid-Z. **125**, 1 (1952).
13) *Težak, B.* and *S. Kratohvil-Babić*, Arhiv kem. **24**, 67 (1952).
14) *Bosch, F.* and *H. Haemers*, Natuurw. Tijdsch. Belg. **18**, 90 (1936).
15) *Težak, B., E. Matijević* and *K. Schulz*, J. Phys. Chem. **55**, 1567 (1951).
16) *Matijević, E., K. F. Schulz* and *B. Težak*, Croat. Chem. Acta **28**, 81 (1956).
17) *Mirnik, M., F. Flajšman, K. F. Schulz* and *B. Težak*, J. Phys. Chem. **60**, 1473 (1956).
18) *Herak, J.* and *B. Težak*, Arhiv. kem. **25**, 87 (1953).
19) *Kraus, K. A.* and *R. W. Holmberg*, J. Phys. Chem. **58**, 325 (1954).
20) *Hietanen, S.* and *L. G. Sillén*, Acta Chem. Scand. **13**, 533 (1959).
21) *Vester, C. F.*, Thesis, Utrecht 1935; see also *H. R. Kruyt*, Colloid Science, Vol. 1, p. 312ff. (Amsterdam 1952).
22) *Ostwald, Wo* and *K. Hoffman*, Kolloid-Z. **80**, 186 (1937).
23) *Težak, B., E. Matijević, K. F. Schulz, J. Kratohvil, M. Mirnik* and *V. B. Vouk*, Discussions Faraday Soc. **18**, 63 (1954).
24) *Težak, B., E. Matijević, K. F. Schulz, R. Halassy* and *I. Kostinčer*, Proc. Int. Conf. of Surface Activity **3**, 607 (1957).
25) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System No. 44, Thorium und Isotope, p. 333 (Weinheim 1955).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Beitrag zum Mechanismus der Sorption von Molekularkolloiden an festen Stoffen

II. Sorption Methylenblau von Alumina nach Brockmann

Von Th. Skulikidis und M. Vasilopoulos

Mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 27. August 1959)

Einführung

In dieser Arbeit wird die Kinetik der Sorption von Methylenblau an „Alumina nach *Brockmann*" mit der gleichen Methode wie in der vorhergehenden Mitteilung (1) die Adsorption an Tierkohle untersucht.

Der wesentliche Unterschied, den die große Differenz in Korngröße und spezifischem Gewicht zwischen Tierkohle und Alumina nach *Brockmann* erlaubt hat, war der, daß, anstatt einer Trennung der klaren Lösung vom festen Absorbent [wie in (1)] durch Absaugen, es hier gelang, durch Aufbewahrung in einem Reagenzglas während 30 sec einen spontanen Niederschlag des Absorbens zu erzeugen.

Experimenteller Teil

A. Kinetik der Alterung von Alumina nach Brockmann

Durch diese Methode und Anwendung einer 0,0125‰igen Methylenblaulösung bei 21° C und 42° C wurden die Kurven Abb. 1 und 2 erhalten.

Man sieht, daß der während den ersten Sekunden stattgefundenen Sorption mit der Zeit eine Desorption bis zu einem gewissen Wert folgt. Dieses Verhalten von Alumina nach *Brockmann* (wir haben übrigens festgestellt, daß dasselbe Phänomen auch bei Sorption von

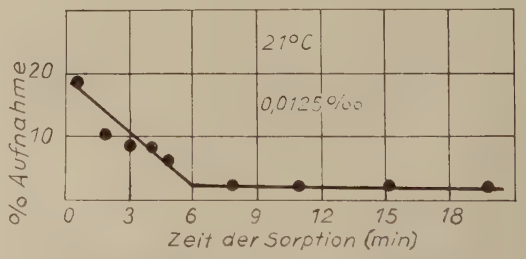


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Sorption bei 21° C und für 0,0125‰ige Lösung

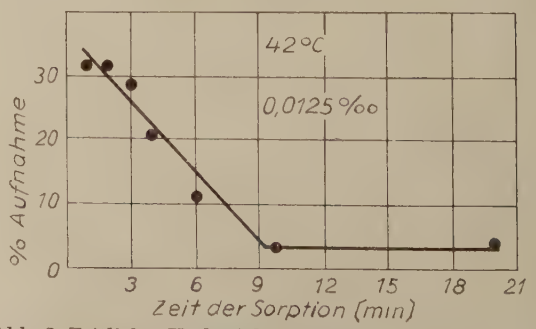


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Sorption bei 42° C und für eine 0,0125‰ige Lösung

anderen Molekularkolloiden stattfindet) war nicht bekannt (soweit wir aus der zugänglichen Literatur feststellen konnten).

Es gibt zwei Möglichkeiten, das Phänomen zu erklären.

1. Lösung der aktiven Zentren des Oxyds durch das in Lösung kommende und im Alumina nach *Brockmann* festgehaltene Na_2CO_3.
2. Alterung des Oxyds.

Die erste Möglichkeit wurde folgenderweise kontrolliert:

In ein Becherglas wurden 100 cm³ destilliertes Wasser und 2 g Alumina nach *Brockmann* gegeben und während 30 min bei 40° C unter starkem Rühren das p_H gemessen.

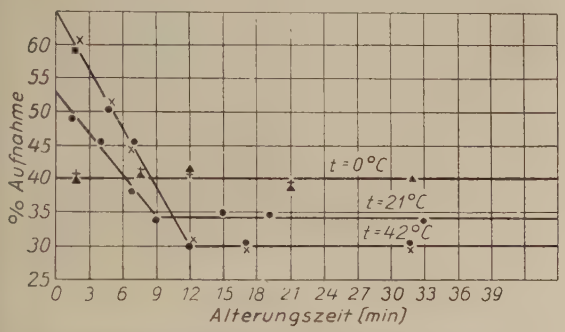


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Alterung bei verschiedenen Temperaturen

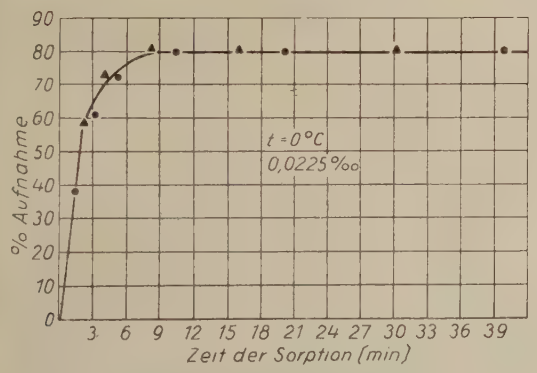


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Sorption bei 0° C und für eine 0,0225‰ige Lösung

Während dieser 30 min war das p_H konstant und gleich 7,2 wie das p_H des destillierten Wassers. Also erfolgte keine Lösung von Na_2CO_3, und infolgedessen können wir diese erste Erklärung nicht als gültig annehmen.

Wir müssen aber auch eine physikalische Alterung des Oxyds (2–5), d. h. eine Abnahme seiner strukturellen Fehlordnungen ausschließen, weil das Oxyd schon genügend Zeit hatte, um in der Luft zu altern und das Wasser mit seinem Lösungsvermögen nicht eine so starke physikalische Alterung in der Zeit von einigen Minuten erzeugen kann.

Aus diesem Grund nehmen wir an, daß es sich um eine chemische Alterung

$$\left(Al_2O_3 \xrightarrow{H_2O} Al_2O_3 \cdot H_2O\right)$$

handelt. Es ist Tatsache, daß die Bildung des $Al_2O_3 \cdot H_2O$ sehr leicht erfolgt (6), und die prozentuale Sorptionsabnahme (Abb. 1–2) verläuft linear proportional der Zeit (2–5). Diese Erklärung wurde folgenderweise kontrolliert:

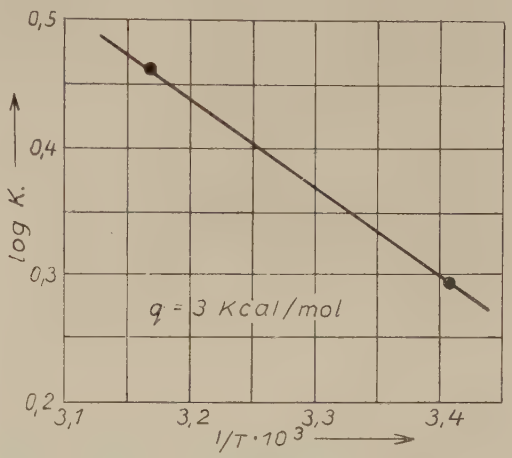


Abb. 4. Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung bei der Alterung

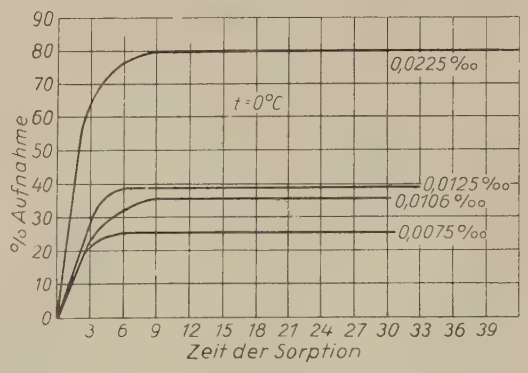


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf der Sorption bei 0° C und für verschiedene Gehalte der Lösung

100 cm³ destilliertes Wasser wurde in einem Becherglas in einem Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dasselbe geschah mit 100 cm³ einer 0,025‰igen Methylenblaulösung in einem zweiten Becherglas.

1 g Alumina nach *Brockmann*, unter Abschluß von Wasserdampf auf dieselbe Temperatur vorerhitzt, wurde in das erste Becherglas, das das destillierte Wasser enthielt, gegeben (Nullzeit der Alterung) und während

einer bestimmten Zeit belassen. Dann wurde die Methylenblaulösung aus dem zweiten Becherglas dem ersten zugefügt (Nullzeit der Färbung), nach 2 min eine Probe entnommen und durch das Kolorimeter *Lange* IV sein Gehalt an Methylenblau bestimmt. Dasselbe wurde für eine längere Vorbehandlungszeit

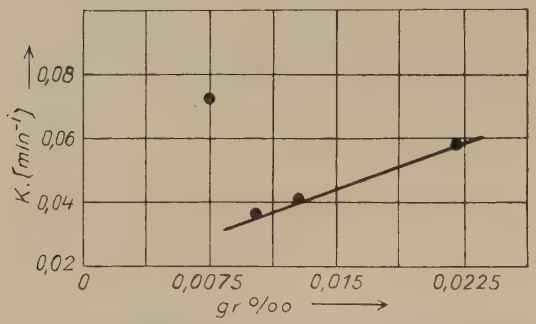


Abb. 7. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration der Lösung

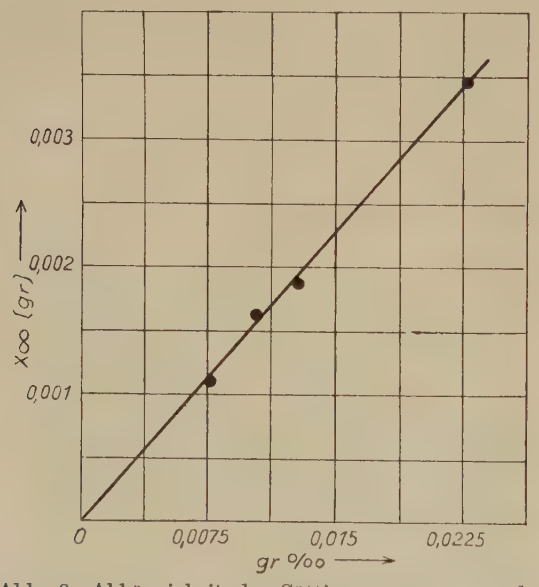


Abb. 8. Abhängigkeit der Sättigungsmenge von der Konzentration der Anfangslösung bei der Sorption Methylenblau von Alumina nach *Brockmann*

des Oxyds mit Wasser durchgeführt. Um reproduzierbare Werte zu bekommen, wurde das ganze wiederholt. Und ebenso wurde auch bei anderen Temperaturen gearbeitet. In Abb. 3 sind die erhaltenen Kurven für 42° C, 21° C und 0° C ersichtlich.

Abb. 3 zeigt, daß bei 0° C keine Alterung stattfindet. Das ist aber nicht mehr der Fall für höhere Temperaturen (nämlich: für höhere Temperaturen als 5° C, wie es qualitativ gefunden wurde). Bei 21° C und 42° C ist die Alterung linear proportional der Vorbehandlungszeit, bzw. der Alterungszeit, des Oxyds. Nach einer bestimmten Zeit altert das Oxyd nicht mehr. Alle diese Ergebnisse haben wir auch in Arbeiten (2–5) für elektrolytisch hergestellte Aluminiumoxyde qualitativ und quantitativ festgestellt. Weil die Alterung der genannten Oxyde in den Arbeiten (2–5) schon so intensiv untersucht wurde, haben wir uns mit einigen wenigen Messungen an Alumina nach *Brockmann* begnügt.

Vergleiche der Kurven in Abb. 3 für 21° C und 42° C mit den in Abb. 1 und 2 zeigen, daß die Alterung bei beiden Temperaturen (6 + 6 = 12 min für 21° C und 9 + 6 = 15 min für 42° C) um 6 min später endet (vom Desorptionsende 6 min für 21° C und 9 min für 42° C, Abb. 1 und 2). Wenn wir die 2,5 min Vorbehandlung in Abb. 3 rechnen, so ist diese Zeit 6 — 2,5 = 3,5 min. Alle diese Tatsachen führen eindeutig zu der Schlußfolgerung, daß die Form der Farb-Aufnahme in Abb. 1 und 2 auf eine chemische Alterung des Oxyds zurückzuführen ist.

Bei Anwendung der *Arrhenius*schen Gleichung (Tab. 1, Abb. 4) für die Neigungen der

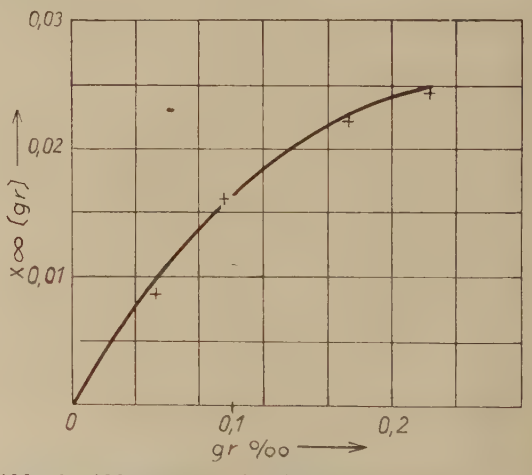


Abb. 9. Abhängigkeit der Sättigungsmenge von der Konzentration der Anfangslösung bei der Sorption Methylenblau von Tierkohle

Geraden bei 21° C und 42° C (Abb. 3) kann man mit einem ungefähren Wert der Aktivierungsenergie der Alterung von 9,3 kcal/mol rechnen.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur bei der Alterung

k (min^{-1})	log k	t (° C)	T (° K)	$1/T \cdot 10^3$
2,91	0,4639	42	315	3,17
1,97	0,2945	21	294	3,4

Das ist dieselbe Größenordnung, die bei der Alterung des elektrolytischen γ_1-Al_2O_3 in (5) gefunden wurde, was für beide Fälle auf denselben Mechanismus hindeutet. Es bestätigt, daß die Alterung dieser Oxyde den gleichen Mechanismus in Luft und in Wasser hat: Bildung von $Al_2O_3 \cdot H_2O$, wobei das geschwindigkeitsbestimmende Phänomen die Diffusion des H_2O in der Richtung auf die aktiven Zentren ist.

Die oben genannten Resultate sind interessant für chromatographische Anwendungen von Alumina nach *Brockmann*.

B. Kinetik der Sorption

Da bei 0° C keine Alterung auftritt, haben wir den Mechanismus der Sorption bei 0° C mit verschiedenen Lösungen von Methylenblau (0,0225‰, 0,0125‰, 0,0106‰ und

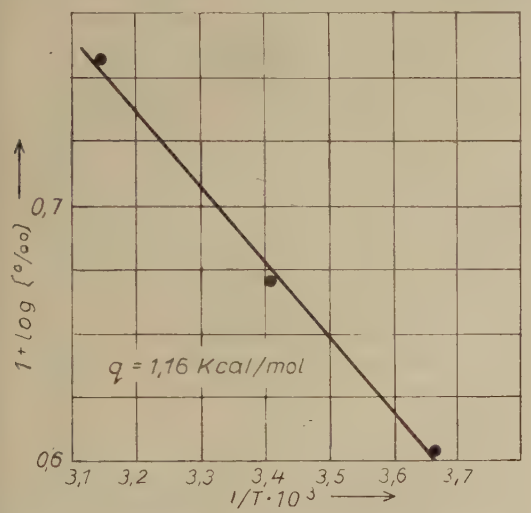


Abb. 10. Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung bei der Sorption

0,0075‰) untersucht. Resultate der Messungen für eine 0,0225%ige Lösung sieht man in Abb. 5. Die Punkte stellen die Messungen dar und die Kurve die *Eldridge*sche Gleichung. Für die anderen Konzentrationen haben wir das Diagramm (Abb. 6) erhalten.

Diese Resultate sind qualitativ dieselben, und dies ist aus denselben Gründen wie bei der Sorption an Tierkohle (1) der Fall. Die Geschwindigkeitskonstante ist linear proportional zur Konzentration (Abb. 7) für Konzentrationen größer als 0,008‰. Für kleinere tritt wieder ein Sprung auf, der in den folgenden Mitteilungen diskutiert wird. Die Abhängigkeit zwischen Sättigungsmenge und Anfangskonzentration der Lösung ist linear für kleine Konzentrationen (Abb. 8), was aber nur scheinbar ist, wie es von dem qualitativ ähnlichen Diagramm der Abb. 9 für Tierkohle zu ersehen ist.

Tabelle 2

Abhängigkeit der prozentualen Aufnahme von der Temperatur bei der Sorption

%	1 + log(%)	t (° C)	T (° K)	$1/T \cdot 10^3$
0,58	0,771	42	315	3,14
0,47	0,672	21	294	3,4
0,40	0,602	0	273	3,66

Aus dem Diagramm Abb. 3 von der in 2 min prozentual sorbierten Menge, nach 2 min Vorbehandlung mit Wasser, kann man eine ungefähre Schätzung der Aktivierungsenergie der Sorption durchführen. Der durch die Tab. 2 und Abb. 10 erhaltene Wert (q = 1,16 kcal/mol) der Aktivierungsenergie ist derselbe wie in der Arbeit (1), was in beiden Fällen auf denselben Mechanismus hinweist: Das geschwindigkeitsbestimmende Phänomen ist die Diffusion der Kolloidteilchen des Methylenblaues in der Richtung der adhärierenden Schichten des Absorbens.

Zusammenfassung

Bei der Sorption Methylenblau von Alumina nach *Brockmann* wurde eine Teildesorption der während der ersten Sekunden sorbierten Menge festgestellt, die auf eine chemische Alterung des Oxyds zurückgeführt werden kann. Durch die gefundenen Werte der Aktivierungsenergie der Alterung ergibt sich, daß das in Alumina nach *Brockmann* erhaltene Al_2O_3 gewiß mit demselben Mechanismus wie das elektrolytisch gewonnene γ_1-γ_2-Al_2O_3 (2–5) $\left(Al_2O_3 \xrightarrow{H_2O} Al_2O_3 \cdot H_2O\right)$ altert.

Bei 0° C altert das Oxyd nicht. Das Auftreten dieses Phänomens bei der chromatographischen Analyse mit Alumina nach *Brockmann* und die Möglichkeit, dieses Phänomen durch Erhitzen zu beeinflussen oder zu eliminieren (0° C), führen zu neuen Möglichkeiten bei oben genannten Analysen. Derartige Untersuchungen laufen schon.

Für 0° C wurden Messungen der Sorption für verschiedene Konzentrationen von Methylenblau durchgeführt und festgestellt, daß in allen Fällen die *Eldridge*sche Gleichung gültig ist. Die aus den Messungen gefolgerte Aktivierungsenergie der Sorption, ähnlich wie bei der Sorption derselben Substanz an Tierkohle, zeigt, daß in beiden Fällen derselbe Mechanismus wirksam ist: Das geschwindigkeitsbestimmende Phänomen ist die Diffusion der Kolloidteilchen in der Richtung der adhärierenden Schicht der Körner des Absorbens.

Schrifttum

1) *Skulikidis, Th.* und *E. Dellios*, Kolloid-Z. **167**, 25 (1959).

2) *Skulikidis, Th.* und *P. Mallios*, Chem. Ann. (Athen) **38** (1957).

3) *Skulikidis, Th.* und *K. Karanzis*, Techn. Ann. (Athen) **34**, 356 (1957).

4) *Skulikidis, Th.*, Chem. Ann. (Athen) **23**A, 185 (1958).

5) *Skulikidis, Th., P. Mallios* und *K. Karantzis*, Kolloid-Z. **159**, 130 (1958).

6) *Papée, D.*, Mitteilung zum 16. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (Paris, 1957).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Beitrag zur Kinetik der anodischen Oxydation von Aluminium

Von Th. Skulikidis, G. Paraskevopoulos und D. Argyriou

Mit 10 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 27. August 1959)

Einführung

In den vorhergehenden Arbeiten (1–4) wurde festgestellt, daß bei der anodischen Oxydation von Aluminium zwei aufeinanderliegende Hauptdeckschichten (γ-Al_2O_3) auf der Grundschicht mit verschiedenartigen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Anfärbbarkeit gebildet werden. In weiteren Arbeiten (5–8) wurde die Kinetik der Anfärbung und der Alterung (9–12) dieser beiden Schichten durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird auf Grund kinetischer Messungen und der Ergebnisse der eben erwähnten Arbeiten der Mechanismus der Herstellung des γ_1-Al_2O_3 und γ_2-Al_2O_3 bei der anodischen Oxydation des Aluminiums untersucht.

Es ist bekannt (13–31), daß die Oxydschicht auf der metallnahen Innenseite (16) und orientiert nach der Struktur des Muttermetalles wächst, wie das u. a. aus der Abhängigkeit der Schichtoptik von der kristallographischen Orientierung der Muttermetallfläche (24) folgt. Was das Wachstum der Grundschicht anbelangt, wurde angenommen (13, 19), daß ein Ineinandergleiten der Sauerstoff- und Aluminiumionen stattfindet, da diese Schicht Fehlordnungen in ihrem Gitter besitzt, die eine Ionenleitfähigkeit ermöglichen. Auf der Grundschicht befindet sich eine Sauerstoffschicht, in der die Sauerstoffatome vom Anion des Formierungselektrolyten abgespalten werden. Diese Schicht ermöglicht eine Ionengasleitung (Gasentladung), die bei der Herstellung der Hauptschicht eine Leuchterscheinung (17 und 21) zur Folge hat. „Das Wachstum (19–24) dieser Schicht erfolgt punktförmig, indem eine sehr dünne flächig aufgewachsene Schicht nach kurzer Zeit punktförmig an vielen Stellen durchschlagen wird und von den Fußpunkten der so entstandenen Poren aus eine neue Oxydkalotte ins Metall einwächst. An der Berührungsstelle zweier solcher Oxydkalotten erfolgt wieder ein Durchschlag, und sofort dringt die Durchschlagspore in Zickzacksprüngen in die Grundschicht vor, welche zugleich ins Metall hineinwächst. Die Durchschlagsstrecken sind sehr kurz, entsprechend der geringen Ausdehnung der kompakten Grundschicht. Das entstandene feine Zickzack wird durch den eindringenden Elektrolyten durch Lösung des Oxyds eingeebnet, so daß die Poren schließlich gerade erscheinen." In anderen Arbeiten (21) wurde angenommen, daß „das Wachstum der Grundschicht unter dem Einfluß des starken in ihr herrschenden elektrischen Feldes, durch Wanderung von Aluminiumionen nach außen und Nachrutschen von Sauerstoffionen in die hierdurch entstandenen positiven Löcher nach innen stattfindet. Die Löcher wandern bis außerhalb der Schicht und werden durch Sauerstoffionen aus dem Elektrolyten aufgefüllt. Auf Grund dieses Mechanismus ist es für ein Drittel der Aluminiumionen nicht möglich, zur Oxydbildung verbraucht zu werden. Dieser Teil muß in den Elektrolyten abwandern." *M. Schenk* (23) glaubte einen Widerspruch mit seinen experimentellen Tatsachen zu finden, indem die Aluminiumausbeute bei der Schichtbildung wesentlich mehr als die nach dieser Theorie maximal mögliche (67%) ist. *G. Elßner* (25) fand, daß bei Oxydation einer Reinaluminiumfolie bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm² die Oxydschichtstärke linear proportional der Zeit zunimmt, bei zunehmender Oxydationsdauer bis $\simeq$ 100 min, und daß sie darüber hinaus konstant bleibt. Gleichzeitig weist das Metall, wegen Auflösung, eine kontinuierliche starke Dickenabnahme auf.

Experimenteller Teil

Um die Kinetik der anodischen Oxydation von Aluminium zu untersuchen, wurden Messungen der Dicke der Oxydschicht bei verschiedener Oxydationsdauer unter verschiedenen Stromdichten und Temperaturen durchgeführt.

Die Messung der Dicke der unter definierten Bedingungen hergestellten Oxydschicht konnte nicht aus dem entwickelten Sauerstoff errechnet werden, da das verbrauchte Volumen an Sauerstoff zur Oxydation des Aluminiums einen größeren Anteil des entwickelten

darstellt. Mühsame Messungen in dieser Richtung, mit komplizierten Einrichtungen, die von meinen Mitarbeitern *P. Mentojiannis* und *S. Mantuvalos* durchgeführt wurden, blieben erfolglos: es ergab sich keine Reproduzierbarkeit der Meßdaten.

Wir haben deswegen folgende Methode gewählt:

Wie in Arbeiten (1–12) wurden Aluminiumbleche 99,5% und 1 mm stark in 15%iger Schwefelsäure verwendet. Oxydationstemperatur war 25° C. Vor Oxydation wurde eine Totalprobe (4) in Streifen geschnitten, und im Laufe bestimmter Zeitintervalle die Oxydation unterbrochen. Es wurden dann von der Totalprobe drei Teilproben abgeschnitten. Die Oxydation wurde dann weiter durchgeführt mit geregelter Stromintensität, damit die Stromdichte dieselbe bleibt. Dasselbe Verfahren wurde nach einem weiteren Zeitintervall durchgeführt usw. Bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen wurde dasselbe wiederholt. Die so entstandenen Teilproben wurden in Bakelitpulver eingebettet und erhitzt. Die Bakelitproben wurden mechanisch bearbeitet und die davon erhaltenen Aluminiumproben mit 1 n Salzsäure geätzt. Dieselben wurden dann unter einem Metall-Mikroskop mit einem Okularmikrometer auf die Dicke

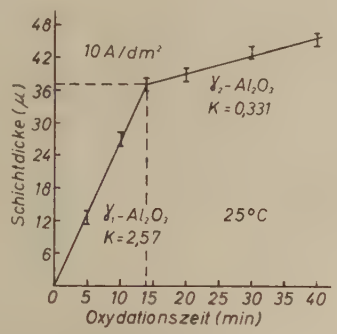


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf des Al_2O_3-Wachstums bei 10 A/dm²

Tabelle 1

Stromdichte (A/dm²)	Geschwindigkeitskonstante ($\mu \cdot min^{-1}$) γ_1-Al_2O_3	γ_2-Al_2O_3
10	2,57	0,331
7,5	1,89	0,348
5,5	1,38	0,325
3,5	0,81	0,360
1,5	0,38	0,321

Es erweist sich die Schichtdicke y proportional der Oxydationszeit:

$$y = k \cdot t$$

y = Schichtdicke (μ), k = Geschwindigkeitskonstante ($\mu \cdot min^{-1}$).

Das lineare Gesetz gilt für jede Stromdichte bis zu einer bestimmten Zeit. Von da ab nimmt die Schichtdicke linear wieder proportional mit der Zeit zu, aber mit kleinerer Ge-

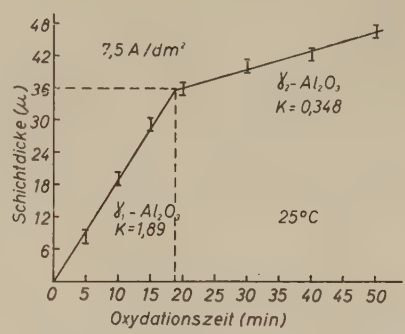


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf des Al_2O_3-Wachstums bei 7,5 A/dm²

des Oxyds vermessen[1]). Jede Teilprobe wurde an 10 verschiedenen Stellen, sowie auch an beiden Seiten gemessen. Dasselbe wurde auch für die anderen unter denselben Bedingungen hergestellten Teilproben durchgeführt, um reproduzierbare Werte zu bekommen. Alle diese 60 Messungen sind ein Intervall (I) in jeder entstandenen Kurve (s. Abb. 1 ff.).

I. Zeitlicher Verlauf der Oxyddicke bei verschiedenen Stromdichten

Nach den oben genannten Messungen wurden die Diagramme aus Abb. 1 und 2 erhalten.

Messungen wurden auch bei anderen Stromdichten durchgeführt, bei 5,5 A/dm², 3,5 A/dm² und 1,5 A/dm². Tab. 1 und Abb. 3 faßt die Ergebnisse zusammen.

schwindigkeit. Die Abhängigkeit des Zeitpunktes des Knickes der Kurven (Wachstum mit kleinerer Geschwindigkeit) von der Stromdichte ist in Tab. 2 dargestellt. Man sieht, daß in allen Fällen der Knick auftritt, wenn das Produkt aus der Stromdichte und Oxydationszeit einen bestimmten Wert erreicht hat. Die kleinere Geschwindigkeit des Dickenwachstums tritt also immer nach Durchgang derselben Elektrizitätsmenge (in Coul/dm²) auf.

Tabelle 2

Stromdichte (A/dm²)	Zeitpunkt des Knickes (Übergang zu kleinerer Geschwindigkeit)	Stromdichte mal Knickzeit (Coul/dm²)	Mittelwert (Coul/dm²)
10	14 · 60 = 840	8400	
7,5	19 · 60 = 1140	8550	
5,5	26,5 · 60 = 1590	8745	8532
3,5	40,5 · 60 = 2430	8505	
1,5	94 · 60 = 5640	8460	

[1]) Die Grenzen Al-Al_2O_3 wären natürlich schärfer, wenn wir das Oxyd mit organischem Farbstoff gefärbt hätten. Aber es wurde in Arbeiten (6) und (8) gezeigt, daß bei der Färbung ein Platzwechsel zwischen Al_2O_3 und Farbstoff stattfindet. Dieser Mechanismus hat aber eine Ausdehnung des Oxyds zur Folge, und so wären derartige Messungen nicht richtig.

Diese hier gefundenen Werte von 8530 Coul/dm² sind dieselben (8580 Coul/dm²), die auch in den Arbeiten (2–5) für den Beginn des γ_2-Al_2O_3 mit andersartiger Sekundärstruktur als das γ_1-Al_2O_3 gefunden wurden. Für alle Stromdichten bildet sich also auf der Grundschicht (500 Å) das γ_1-Al_2O_3 bis zu einer Dicke von 36 μ und darüberhinaus γ_2-Al_2O_3. Die

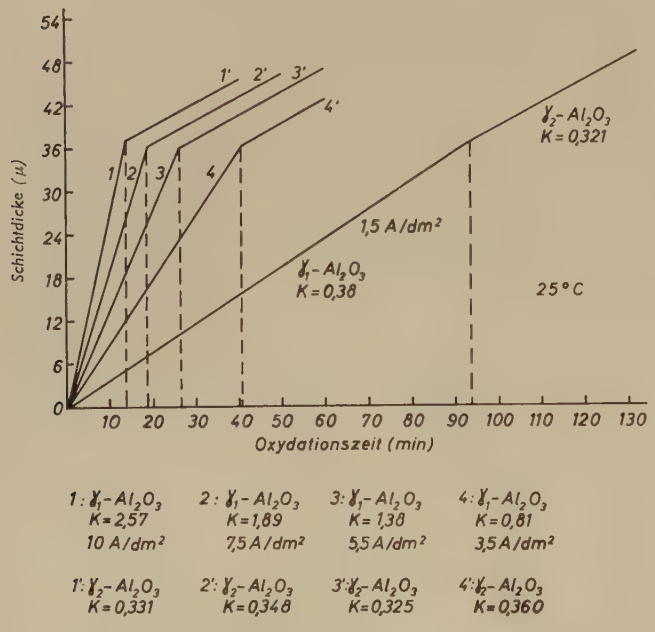


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf des Al_2O_3-Wachstums bei verschiedenen Stromdichten

Geschwindigkeit des γ_1-Al_2O_3-Wachstums ist proportional der Stromdichte (Tab. 1, Abb. 4).

Folgende Gleichung ist gültig:

$$k = A' \cdot Z$$

k = Geschwindigkeitskonstante ($\mu \cdot \text{min}^{-1}$), A' = Proportionalitätsfaktor 0,255 $\text{dm}^2 \cdot \mu \cdot A^{-1}\,\text{min}^{-1}$ und Z = Stromdichte (A/dm^2).

Diese lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Wachstums von γ_1-Al_2O_3 von der Stromdichte bestätigt frühere Resultate (5–8). Es ergab sich damals, daß die Geschwindigkeitskonstante der Färbung linear proportional der Stromdichte ist. Als Folge der oben erwähnten Resultate ist die Geschwindigkeitskonstante der Färbung linear proportional der Korngröße und Anzahl der strukturellen Fehlbaustellen, denn bei zunehmender Stromdichte nehmen diese linear proportional zu (9–12). Die Geschwindigkeitskonstante der Alterung ist linear proportional der Stromdichte, was zur oben genannten Schlußfolgerung führt. Aus derselben Tabelle und dem Diagramm ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit des Wachstums des γ_2-Al_2O_3 unabhängig von der Stromdichte ist, was wiederum frühere Resultate (5–6) bestätigt und zugleich erklärt, warum die Geschwindigkeit der Färbung unabhängig von der Herstellungsoxydationsstromdichte ist: Ähnliche Herstellungsgeschwindigkeit, die eine ähnliche Sekundärstruktur als Folge hat, ergibt sich bei verschiedenen Stromdichten.

Verlängerung der Gerade für γ_2-Al_2O_3 in Abb. 4 ergibt für die Stromdichte Null einen bestimmten Wert der Abszisse. Dieses würde besagen, daß γ_2-Al_2O_3 ohne Strom wächst, und zwar, ohne daß γ_1-Al_2O_3 gebildet ist. Das kann aber nicht richtig sein, da nach einer bestimmten Schichtdicke des in der Luft gebildeten γ-Al_2O_3 die Oxydation aufhört, oder sie kann allenfalls eine sehr viel kleinere Geschwindigkeitskonstante als 0,337 $\mu \cdot \text{min}^{-1}$ haben. Wir haben demzufolge, was hinsichtlich zwischen Stromdichte 0–1,5 A/dm² und γ_2-Al_2O_3 passiert, festzustellen: Von einer Stromdichte 1 A/dm² an beginnt nach Erreichen einer Dicke von 36 μ des γ_1-Al_2O_3 das Wachstum des γ_2-Al_2O_3, so wie vorher beschrieben. Aber für Stromdichten kleiner als 1 A/dm² beobachtet man selbst nach einer Dicke des γ_1-Al_2O_3 von 50 μ keine Bildung von γ_2-Al_2O_3. Das wurde von folgenden Messungen bestätigt.

1. Kein Knick bei der Schichtdicke-Oxydationszeitkurve.

2. Beobachtungen im Metall-Mikroskop, in dem keine Grenzlinie zwischen zwei Oxyden zu erkennen ist, selbst nach der Auffärbung mit Oroxanal RL, welches die Grenzlinie deutlicher werden läßt, wegen intensivärer Färbung (2–4) des γ_2-Al_2O_3.

3. Alterungsmessungen zeigen, daß für alle Schichtdicken von 0–50 μ eine Alterung des Oxyds zu beobachten ist. [Bei Anwesenheit des γ_2-Al_2O_3 würde die Oberfläche keine Alte-

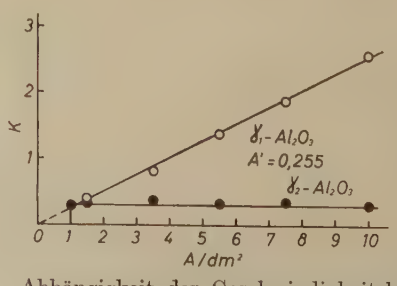


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Stromdichte

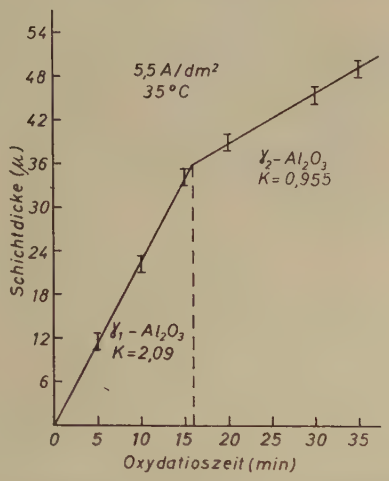


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf des Al_2O_3-Wachstums bei 5,5 A/dm² und 35° C

rung aufweisen (9–12)]. Bei Stromdichten kleiner als 1 A/dm² findet also eine Bildung des γ_2-Al_2O_3 nicht statt.

Die oben genannten Messungen erlauben auch die Berechnung der Stromausbeute bei der Herstellung der zwei Oxyde (γ_1-Al_2O_3 und γ_2-Al_2O_3). Indem für den Übergang von γ_1-Al_2O_3 dieselben Coul/dm² notwendig sind in allen Fällen für 36 μ Dicke des γ_1-Al_2O_3, genügt daher die Berechnung des für eine Dicke, z. B. von 36 μ, und bei irgendeiner Stromdichte entwickelten Sauerstoffes bei dem Durchgang von 8.532 Coul:

$$\frac{8532.32}{4.96500} = 0{,}7073 \text{ g } O_2 .$$

Das Gewicht des hergestellten γ_1-Al_2O_3 bei dem Durchgang von 8.532 Coul ist: $36 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 3{,}15 = 1{,}134$ g Al_2O_3 [worin $36 \cdot 10^{-4}$ Dicke in cm, 100 = Oberfläche in cm², 3,15 = spezifisches Gewicht, 12% vermindert (32) wegen der porösen Struktur des Oxyds). 1,134 g Al_2O_3 behalten 0,5336 g O_2, Ausbeute: $\frac{0{,}5336}{0{,}7073} \cdot 100 = 76{,}85\%$.

Bei ähnlicher Berechnung für das γ_2-Al_2O_3 bei einer Dicke von 7 μ (24 min) nach dem Knick der Kurve und bei einer Stromdichte von 5,5 A/dm² findet man: entwickelter Sauerstoff $= \frac{24 \cdot 5{,}5 \cdot 60 \cdot 32}{4.96500} = 0{,}6591$ g O_2. Gewicht des hergestellten γ_2-Al_2O_3: $7 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 3{,}6 = 0{,}2520$ g Al_2O_3 [wegen der kompakten Struktur der Schicht gilt hier das in den Tabellen stehende spezifische Gewicht von (3,6) des Al_2O_3]. 0,252 g Al_2O_3 behalten 0,1186 g O_2. Ausbeute: $\frac{0{,}1186}{0{,}6591} = 100 = 17{,}91\%$.

Ausbeute bei allen Stromdichten

γ_1-Al_2O_3 : 76,85%

γ_2-Al_2O_3 : 17,91%

Eine andere wichtige Beobachtung für den Reaktionsmechanismus ist das Aufhören des Leuchteffektes während des Beginns der Herstellung des γ_2-Al_2O_3, d. h. nach 8530 Coul/dm² bei allen Stromdichten.

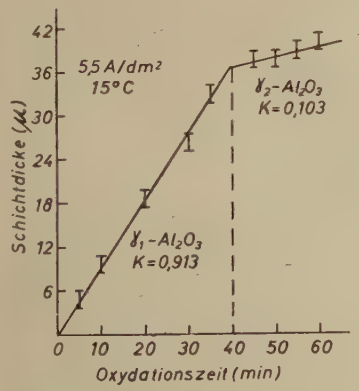


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf des Al_2O_3-Wachstums bei 5,5 A/dm² und 15° C

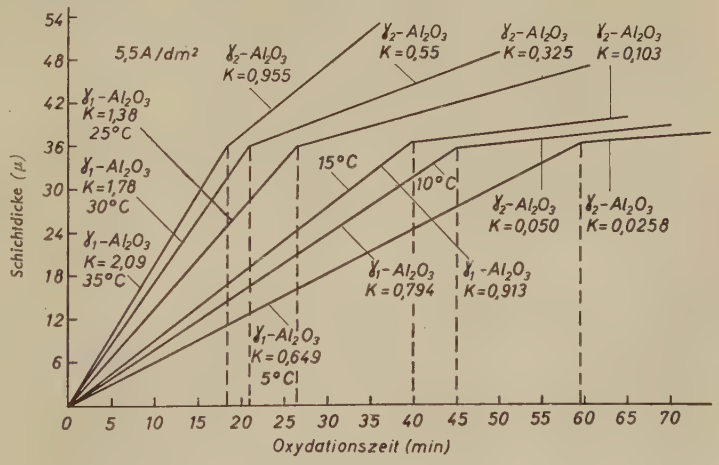


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf des Al_2O_3-Wachstums bei 5,5 A/dm² und bei verschiedenen Temperaturen

und wegen der linearen Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Zeit ergibt sich, daß die Stromausbeute konstant ist, und auch dieselbe für jede Stromdichte.

Das erklärt, warum für verschiedene Stromdichten der gefundene Sprung (2–4) immer bei dem Durchgang von derselben Strommenge (Coul/dm²) stattfindet: eben weil die Stromausbeute bei verschiedenen Stromdichten dieselbe ist und weil der Sprung immer nach derselben (36 μ) Schichtdicke des γ_1-Al_2O_3 stattfindet. Um die Stromausbeute des Wachstums des γ_1-Al_2O_3 zu finden,

II. Zeitlicher Verlauf der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen

Die oben genannten Messungen bei einer Stromdichte von 5,5 A/dm² wurden bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe eines Umlaufthermostaten wiederholt. Wir haben folgende Temperaturen gewählt: 5° C, 10° C, 15° C, 25° C, 30° C, 35° C. Bei höheren Temperaturen können wir nicht experimentieren, weil schon bei 55° C eine merkliche Umwand-

lung von Al_2O_3 in $Al_2O_3 \cdot H_2O$ beginnt (1, 12, 33, Kolloid-Z. 168, 150, 1960), was die Veränderung der Schichtdicke zur Folge haben könnte. Die Resultate geben die Abb. 5–7 wieder.

In Abb. 7 kann man das Totaldiagramm ersehen, aus dem die Tab. 3 entstanden ist.

Tabelle 3

Temperatur (° C)	Geschwindigkeitskonstante ($\mu \cdot min^{-1}$) γ_1-Al_2O_3	γ_2-Al_2O_3
35	2,09	0,955
30	1,78	0,550
25	1,38	0,325
15	0,913	0,103
10	0,794	0,050
5	0,649	0,0258

Bei allen gewählten Temperaturen nimmt die Schichtdicke der beiden Oxyde linear proportional zu wie bei 25° C. Bei zunehmender Temperatur erfolgt das Wachstum für beide Oxyde mit größerer Geschwindigkeit.

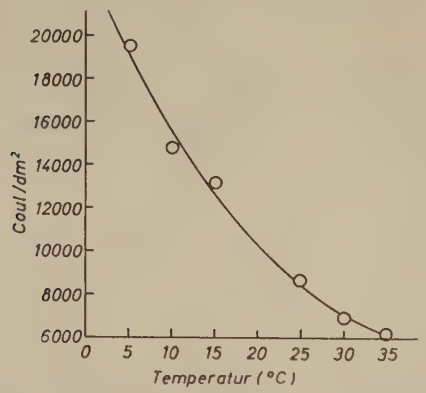


Abb. 8. Abhängigkeit der Elektrizitätsmenge von der Temperatur, bei der Bildung von 36 μ Dicke des γ_1-Al_2O_3

Bei allen Temperaturen liegt der Beginn des Wachstums des γ_2-Al_2O_3 bei einer Dicke von 36 μ des γ_1-Al_2O_3, wie es in Arbeit (3) qualitativ gefunden war. Das bedeutet, daß das Wachstum des γ_2-Al_2O_3 für verschiedene Temperaturen nach verschiedenen Coul/dm² beginnt (Abb. 8).

Wenn man bei allen Temperaturen die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von $1/T$ nimmt, ergibt sich folgende Tab. 4:

Für beide Oxyde ist mit großer Genauigkeit die *Arrhenius*sche Gleichung gültig. Es ergibt sich:

Aktivierungsenergie zur Herstellung
für γ_1-Al_2O_3: 6,46 kcal/mol,
für γ_2-Al_2O_3: 20,84 kcal/mol.

Schlußfolgerungen

Alle diese experimentell gefundenen Tatsachen und die Ergebnisse von Arbeiten (1 bis 33) erlauben, ein genaues Bild des Mechanismus der anodischen Oxydation von Aluminium zu entwerfen.

Für das Wachstum der Grundschicht erlauben unsere Messungen keine Folgerungen. Einerseits sind die benutzten Stromdichten zu groß, andererseits reicht die optische Messung nicht zur Bestimmung von so kleinen Schichtdicken (< 500 Å) aus. So nehmen wir hierfür die in den Arbeiten (13, 16, 19, 21, 24) beschriebene Theorie als gültig an: Ineinandergleiten der Sauerstoff- und Aluminiumionen durch die Fehlordnungen von Al_2O_3. Es handelt sich also um einen Anlaufvorgang nach *Wagner*. Dieser Mechanismus wird überdies aus unseren Resultaten über den Mechanismus des Wachstums von γ_1-Al_2O_3 bestätigt.

Den Mechanismus der Bildung des γ_1-Al_2O_3 kann man in folgender Weise verstehen:

Nach einer Dicke von 500 Å ist der Aluminiumoxydwiderstand so groß, daß die Oxydation nur mehr mit einem anderen Mechanismus weiter laufen kann. Da die scheinbare Aktivierungsenergie 6,46 kcal/mol, d. h. eine Diffusions-Aktivierungsenergie ist (34–37), muß man annehmen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Oxydation die Diffusion der Sulfationen des Bades ist. Diese Werte sind um 1,5–2 kcal/mol größer als die der freien Diffusion (34–37), da die Ionen wegen der Phänomene der Relaxation und Solvatation mit einem größeren Widerstand wandern, als wenn sie in freier Lösung wandern.

Da diese Diffusion proportional der Zeit ist, wächst auch die Dicke der Schicht proportional zur Zeit. Da andererseits die Diffusion der Aluminiumionen durch die Grundschicht gleichzeitig stattfindet, muß man

Tabelle 4

Geschwindigkeitskonstanten ($\mu \cdot min^{-1}$) γ_1-Al_2O_3	γ_2-Al_2O_3	$2 + \log k$ γ_1-Al_2O_3	γ_2-Al_2O_3	Temperaturen ° C	° K	$1/T \cdot 10^3$
2,09	0,955	2,32015	1,9800	35	308	3,247
1,78	0,550	2,25042	1,74036	30	303	3,300
1,38	0,325	2,13988	1,51188	25	298	3,356
0,913	0,103	1,96047	1,01284	15	288	3,472
0,094	0,050	1,90004	0,69897	10	283	3,533
0,649	0,0258	1,81224	0,41162	5	278	3,597

annehmen, daß diese Diffusion schneller stattfindet als die Diffusion in Lösung, was sehr plausibel ist, denn diese Diffusion findet durch Durchschläge (s. Einleitung und 17, 21) statt. Die Bildung des γ_1-Al_2O_3 erfolgt somit auf der Außenseite der Grundschicht und an der Innenseite der Hauptschicht, und das γ_1-Al_2O_3 verschiebt sich nach außen (Abb. 9).

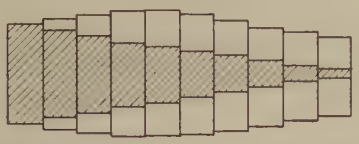


Abb. 9. Schematische Darstellung des Mechanismus des γ_1-Al_2O_3-Wachstums

Die schnell nach außen durch die Grundschicht wandernden Al^{+++} bilden nicht alle γ_1-Al_2O_3, da diese Bildung langsamer als die Wanderung von Al^{+++} ist. Es kommt so eine bestimmte Zahl Al^{+++}-Ionen in Lösung, was wiederum die Verschiebung der Oxydschichten nach der Achse der Aluminiumprobe zur Folge hat. Dies alles ist in Übereinstimmung mit dem von *Elßner* (25) gegebene Bild (Abb. 10) indem die schraffierte Fläche, der Metallkern und die weiße Fläche die Totaloxydschicht ist. Diese Übereinstimmung gilt auch quantitativ für 1,5 A/dm².

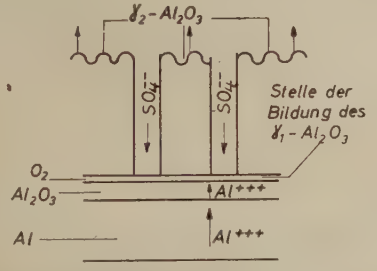


Abb. 10. Schematische Darstellung des Al_2O_3-Wachstums

Mikroskopische Beobachtungen, durchgeführt bei der Oxydation von sehr dünnen Aluminiumblechen, bestätigen, daß der Metallkern selbst nach langer Oxydationszeit kein axiales Loch vorweist, was nach dem *Wagner*schen Mechanismus zu erwarten wäre.

Das führt uns zu der Annahme, daß die Wechselwirkungskräfte der Aluminiumionen die Oxydschicht auf dem Metall festhalten und die entstandenen positiven Löcher nach außen wandern.

Bei zunehmender Stromdichte nimmt die Diffusionsgrenzgeschwindigkeit linear proportional zu, was zu einer linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Oxydation von der Stromdichte führt.

Wegen des Wachstums der γ_1-Al_2O_3-Schicht wird der Widerstand immer größer, die Durchschläge werden immer seltener und die Poren von immer kleinerer Anzahl von außen nach innen, welches mit den experimentell gefundenen Resultaten von *Huber* (24, 32) übereinstimmt. Nach einer Dicke des γ_1-Al_2O_3 von $\simeq 36\ \mu$ kann die Oxydation mit diesem Mechanismus nicht weitergehen und sie müßte aufhören, wenn nicht ein neuer Mechanismus möglich wäre.

Nach dieser Grenzdicke des γ_1-Al_2O_3 diffundieren Aluminiumionen nach außen und bilden mit dem entwickelten Sauerstoff weiter Aluminiumoxyd. Die leer gebliebenen Stellen von Aluminiumionen werden von den nach außen wandernden Aluminiumionen besetzt usw., so daß zuletzt auch Aluminiumionen des reinen Metalls durch die Grundschicht und das γ_1-Al_2O_3 diffundieren. Daß dieser Mechanismus gültig ist, beweisen die Werte der Aktivierungsenergie für γ_2-Al_2O_3 (20,84 kcal/mol). Dieser neue Mechanismus führt zur Bildung einer kompakten Schicht (kein Durchschlag), was experimentell auch schon aus der anderen sekundären Struktur als der des γ_1-Al_2O_3 folgt. Weil diese Diffusion langsamer als die von SO_4^{--} ist, ist auch die Bildungsgeschwindigkeit des γ_2-Al_2O_3 geringer (Abb. 3). Wenn die Stromdichte kleiner als 1 A/dm² ist, kann die Diffusion der Aluminiumionen nicht mehr stattfinden, und die Bildung des γ_2-Al_2O_3 kann nicht möglich sein, außer wenn sie während der Erzeugung unabhängig von der Stromdichte ist, was zu derselben Wachstumsgeschwindigkeit des γ_2-Al_2O_3 führt. Das erklärt auch die Tatsache (1–4, 8), daß die Eigenschaften [Farbstoffaufnahme (1–4, 8), Alterung (9–12)] dieses Oxydes unabhängig von der Stromdichte sind. (Dieselbe Sekundärstruktur für alle Stromdichten.) Bei der Temperatur 0°C (Abb. 7) findet auch die Bildung des γ_2-Al_2O_3 nicht statt.

Daß dieser Mechanismus für γ_2-Al_2O_3 nicht die Anlaufparabel des zeitlichen Verlaufs der γ_2-Al_2O_3-Bildung darstellt[2]), folgt aus der Tatsache der gleichzeitigen Lösung des Metalls: das ganze Oxyd rutscht nach der Richtung des Metalls, der Weg, den die Al^{+++} zu wandern haben, wird kleiner, und die Diffusionsgeschwindigkeit ist größer.

Zusammenfassung

Auf Grund der Messungen des zeitlichen Verlaufs der anodischen Oxydation von Aluminium unter verschiedenen Stromdichten und Temperaturen, mit den Resultaten unserer Arbeiten (1–12) und auf Grund der Arbeiten (13–36 und 38, 39) wurde Folgendes festgestellt: Bis

[2]) Was bei der Oxydation von Aluminium in Luft der Fall ist (38, 39).

zu einer Oxyddicke, die nicht größer ist als 500 Å, bildet sich γ-Al_2O_3, welches unfärbbar und kompakt ist. Der Mechanismus (Diffusion von Al^{+++} nach außen) ist der *Wagner*-Typ. Auf dieser Schicht befindet sich eine Sauerstoffschicht, die Ionengasleitung (Gasentladung) ermöglicht. Durch die Durchschläge kann die Oxydation weiter gehen, und zwar an der Stelle zwischem Metall und Oxyd. Wie aus der Aktivierungsenergie ersichtlich (6,46 kcal/Mol), handelt es sich hierbei um eine Diffusion der Ionen der Elektrolyte in Lösung durch die infolge der Durchschläge gebildeten Poren. Das Schichtwachstum ist linear proportional der Zeit und der Stromdichte (mit demselben Mechanismus).

Bei einer Dicke, nicht größer als 36 μ, kann auch diese Oxydation wegen Verstopfung der Poren nicht weitergehen, und es beginnt das Wachstum von γ_2-Al_2O_3.

Seine Bildungsgeschwindigkeit ist wieder linear proportional der Zeit, aber unabhängig von der Stromdichte. Hierbei (Aktivierungsenergie 20,84 kcal/Mol) handelt es sich um eine Diffusion der Aluminiumionen durch das γ_1-Al_2O_3- und γ_2-Al_2O_3-Gitter nach außen.

Schrifttum

1) *Skulikidis, Th.*, Chemische und Elektrochemische Behandlungen von Aluminiumoberflächen, Diss. T. H. (Athen 1950).

2) *Skulikidis, Th.* und *P. Mentojiannis*, Chim. Chron. (Athen) **19** A, 87 (1954).

3) *Skulikidis, Th.* und *S. Karalis*, Chim. Chron. (Athen) **20** A, 46 (1955).

4) *Skulikidis, Th., S. Karalis* und *P. Mentojiannis*, Kolloid-Z. **149**, 6 (1956).

5) *Skulikidis, Th.* und *Ch. Papathanasiou*, Ann. Techn. (Athen) **32**, 171 (1955).

6) *Skulikidis, Th.* und *I. Marangosis*, Ann. Techn. (Athen) **32**, 378 (1955).

7) *Skulikidis, Th.* und *N. Lalakakis*, Ann. Techn. (Athen) **33**, 176 (1956).

8) *Skulikidis, Th., Ch. Papathanasiou* und *I. Marangosis*, Kolloid-Z. **150**, 54 (1957).

9) *Skulikidis, Th.* und *D. Mallios*, Mitt. in 2. Tagung der griech. Chem. Gesellschaft 1956, Chim. Chron. (Athen) **22**, 38 (1957).

10) *Skulikidis, Th.* und *K. Kazantzis*, Ann. Techn. (Athen) **34**, 356 (1957).

11) *Skulikidis, Th.*, Chim. Chron. (Athen) **23** A, 185 (1958).

12) *Skulikidis, Th., D. Mallios* und *K. Kazantzis*, Kolloid-Z. **159**, 130 (1958).

13) *Günterschulze, A.* und *H. Betz*, Z. Phys. **73**, 580 (1933).

14) *Hippel, A.*, Z. Elektrochem. **39**, 506 (1933).

15) *Wernick, S.*, Met. Ind. **45**, 63 (1934).

16) *Rummel, Th.*, Z. Phys. **99**, 518 (1936).

17) *Rummel, Th.*, ibid. **101**, 276 (1936).

18) *Jenny, A.*, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums u. seiner Legierungen (Dresden u. Leipzig 1938).

19) *Baumann, W.*, Z. Phys. **111**, 708 (1938/39).

20) *Boettcher, A.*, Kolloid-Z. **105**, 147 (1943).

21) *Anderson, S.*, J. appl. Phys. **15**, 477 (1944).

22) *Treadwell, W.* und *F. Liechti*, Diss. T. H. (Zürich 1947).

23) *Schenk, M.*, Aluminium und seine anodische Oxydation (Bern 1948).

24) *Gaugler, A.*, Über anodische Deckschichten auf Aluminium. Diss. T.H. (Bern 1949).

25) *Hübner, W.*, Ciba-Rdsch. **99**, 3635 (1951).

26) *Keller, F., M. Hunter* und *D. Robinson*, J. Elektrochem. Soc. **100**, 411 (1953).

27) *Hunter, M.* und *P. Fowle*, ibid. **101**, 481 (1954).

28) *Hunter, M.* und *P. Fowle*, ibid. **101**, 514 (1954).

29) *Hauffe, K.*, Reaktionen in und an festen Stoffen (Berlin 1955).

30) *Foulon, A.*, Metalloberfläche Ausg., **9**, 104 (1955).

31) *Camplell, W.*, J. Elektrodeposition techn. Soc. **28**, 273 (1951/52).

32) *Huber, K.*, J. Coll. Sci. **3**, 197 (1948).

33) *Papée, D.*, Mitteilung im 16. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (Paris 1957).

34) *Schwab, G. M.* und *Th. Skulikidis*, Z. physik. Chem. N.F. **11**, 76 (1958).

35) *Schwab, G. M.* und *Th. Skulikidis*, Z. physik. Chem. N.F. **17**, 249 (1958).

36) *James, W.* und *A. Gordon*, J. chem. Phycics **7**, 963 (1939), zit. nach *W. Jost*, Diffusion (New York 1952).

37) *Landolt-Börnstein*,

38) *Pilling, N.* und *R. Bedworth*, J. Inst. Metals **29**, 529 (1923).

39) *Makolkin, I.*, Z. angew. Chem. UdSSR **24**, 460 (1951).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L.,* ***Georg-Voigt-Str. 1°.***

Herausgeber und Verlag

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut und dem Forschungslaboratorium der Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt

Hochaufgelöste Kernresonanzspektren von eutaktischen Polymethylmethacrylaten*)

Von U. Johnsen und K. Tessmar

Mit 1 Abbildung in 3 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

Die hochaufgelösten Kernresonanzspektren eutaktischer Polymethylmethacrylate zeigen auffallende Unterschiede, die es ermöglichen, bestimmte Linien den verschiedenen taktischen Verknüpfungen in der Kette zuzuordnen.

*) Vorgetragen am 2. Dezember 1959 während der Informationsveranstaltung des Deutschen Kunststoff-Instituts, Darmstadt.

Untersucht wurden:

a) Isotaktisches Polymethylmethacrylat

Polymerisiert bei 20–30° C mit Phenylmagnesiumbromid in Heptan. Reduzierte spezifische Viskosität $\eta_{spez}/c = 0{,}187\ 1 \cdot g^{-1}$ (Benzol 20° C).

Das durch UR-Messungen bestimmte Bandenverhältnis, welches ein Maß für die Taktizität ist (1), betrug:

$$E\ 9{,}4\ \mu / E\ 7{,}25\ \mu = 0{,}221.$$

b) Syndiotaktisches Polymethylmethacrylat

Polymerisiert mit Benzoin und UV-Licht bei — 40° C.

$$\eta_{spez}/c = 0{,}06\ 1 \cdot g^{-1} \text{ (Benzol 20° C)}$$
$$E\ 9{,}4\ \mu / E\ 7{,}25\ \mu = 1{,}055.$$

c) Übliches Polymethylmethacrylat

Perlpolymerisat, bei 100° C mit Dibenzoylperoxyd als Beschleuniger polymerisiert

$$\eta_{spez}/c = 0{,}091\ 1 \cdot g^{-1} \text{ (Benzol 20° C)}$$
$$E\ 9{,}4\ \mu / E\ 7{,}25\ \mu = 0{,}747\ .$$

Die Polymerisate wurden mit einer Konzentration von $c = 100$ g l^{-1} in Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit einem Varian-Spektrometer bei einer Frequenz von $56{,}4 \cdot 10^6$ sec^{-1} untersucht. Das Referenzsignal, gegen welches das Spektrum vermessen wurde, stammte von Wasser, das in einer abgeschlossenen Kapillare in die Lösungen eingebracht wurde.

Die Spektren zeigen drei deutlich getrennte Liniengruppen. In der Abbildung ist die zur Methoxylgruppe gehörende schärfste Linie des Spektrums bei $\Delta = 1{,}13$ nicht dargestellt, da sowohl ihre Lage als auch ihre Struktur bei den untersuchten Substanzen dieselbe bleibt.

Beim üblichen (*c*) und beim syndiotaktischen (*b*) Polymer findet man bei $\Delta = 2{,}90$ die Linie der Methylengruppe. Im Spektrum des isotaktischen (*a*) Polymeren dagegen ist diese Linie in drei Linien aufgespalten. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Quartett, dessen vierte Linie durch die benachbarte Bande der Methylgruppe verdeckt ist.

Das Spektrum (*c*) des üblichen Polymeren zeigt, daß diese Methyl-Bande aus drei Linien besteht: $\Delta = 3{,}54$; 3,72; 3,90.

Im Spektrum (*a*) des isotaktischen Materials erscheint mit Ausnahme einer schwachen Andeutung bei $\Delta = 3{,}90$ nur bei $\Delta = 3{,}54$ eine Linie, die Methylgruppen in denjenigen Kettengliedern zugeordnet werden muß, die in isotaktischen Schritten polymerisiert sind.

Die im Spektrum (*a*) nur angedeutete Linie bei $\Delta = 3{,}90$ ist die intensivste im Spektrum (*b*) des syndiotaktischen Polymerisates. Eine weitere Linie erscheint hier als „Schulter" bei $\Delta = 3{,}72$. Da die isotaktische Linie in diesem Spektrum nicht zu erkennen ist, muß man diese beiden Linien den Methylgruppen in syndiotaktischen Kettengliedern zuordnen. Während also durch das UR-Spektrum zwar eindeutig vollständige Isotaxie, nicht aber auch vollständige Syndiotaxie nachgewiesen werden kann (1), gestattet die Kernresonanzmethode auch den Grenzfall reiner Syndiotaxie zu bestimmen. Da diese Unterschiede im IR- wie Kernresonanzspektrum *in Lösung* auftreten, sollten sie auf die Struktur der Helix, nicht dagegen auf sekundäre Unterstrukturen zurückzuführen sein.

Das Spektrum (*c*) zeigt, daß das übliche Polymerisat weitgehend syndiotaktisch ist. Die isotaktischen Bestandteile betragen nur etwa 15%.

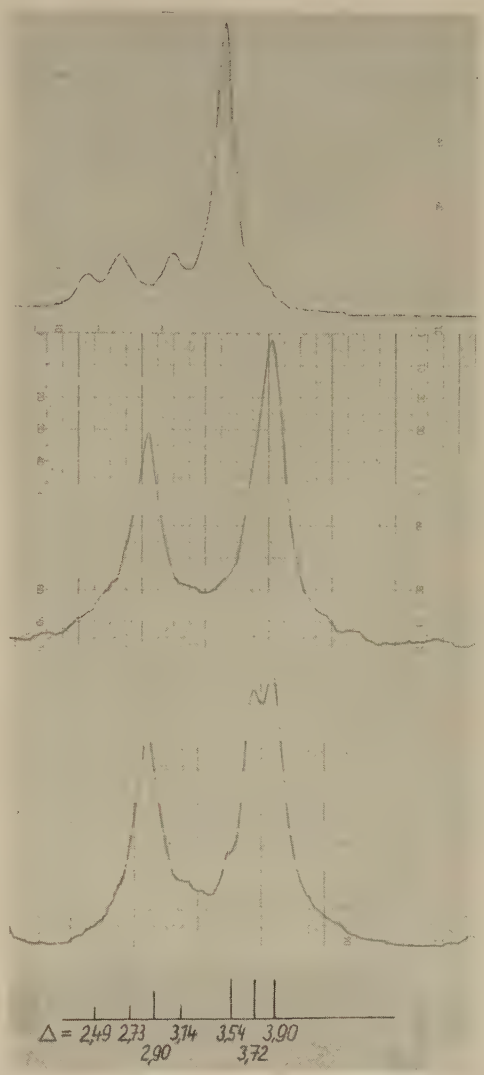


Abb. 1. Kernresonanzspektrum von Polymethylmethacrylat in $CHCl_3$. a) Isotaktisch, b) Syndiotaktisch, c) Übliches Polymerisat

Wir danken Herrn Professor Dr. *Hellwege* für kritische Diskussionen sowie Herrn Dr. *Laurence* für den persönlichen Hinweis auf ähnliche Ergebnisse bei der *Minnesota Mining and Manufacturing Company*, St. Paul, Minnesota.

Schrifttum

1) *Baumann, U., H. Schreiber* und *K. Tessmar*, Makromol. Chem. im Druck (1959).

Tagungsberichte

Bericht über die XIV. Japanische Kolloid-Tagung vom 18.—20.10.1959 in Hiroshima

Von Naoyasu Sata (Osaka, Japan)

(Eingegangen am 5. Dezember 1959)

Die XIV. Kolloid-Tagung fand in Hiroshima – der Atombomben-Stadt – mit Unterstützung der japanischen chemischen Gesellschaft vom 18.–20. Oktober statt. Über 200 Kolloidforscher und Interessierte waren versammelt, aus Hochschule sowie aus industriellen Kreisen. Die nächste Tagung wird voraussichtlich in Yokohama im nächsten Herbst stattfinden. Folgende Einzel- und Spezialvorträge wurden gehalten und lebhaft diskutiert.

Einzelvorträge

1. *S. Ueda, H. Tuzi* und *M. Watanabe* (Chemisches Institut der Kyôto Universität):
Der Einfluß der Bildungszeit der Adsorptionsschicht auf die DK des Laurylalkohol-Äthylenoxyd-Kondensats.
2. Wie oben:
Der Einfluß der Frequenz auf die DK des Laurylalkohol-Äthylenoxyd-Kondensats.
3. *T. Susawa, T. Isemura* und *H. Hiyama* (Osaka Universität):
Das ζ-Potential der Tetronfaser in wässeriger Lösung.
4. *T. Morimoto* (Okayama Universität):
Das Grenzflächenpotential schwerlöslicher Salze.
5. *K. Eda, A. Kotani, M. Tanaka* und *B. Tamamusi* (Gakusyuin Universität. Tokyô):
Der Kationeneinfluß auf die adsorbierte Anionenschicht.
6. *T. Kubota* (Tosiba-Matuda Institut, Tokyô):
Der Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf Kataphorese.
7. *M. Nakagaki* (Osaka, Städtische Universität):
Die thermodynamische Untersuchung der Adsorptionsschicht an der Flüssigkeitsoberfläche.
8. *M. Tunoda, A. Kiyomiya* und *T. Sasaki* (Tokyô, Städtische Universität):
Der Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Strahlenverseuchung von Kunststoffen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Benetzbarkeit.
9. Frl. *S. Okazaki, S. Tamura* und *T. Sasaki* (Tokyô Städtische Universität):
Über die Adsorption der Sulfat-Ionen aus der Lösung von grenzflächenaktiven Substanzen in Gegenwart von Natriumsulfat.
10. *N. Okuda* und *T. Tatibana* (Otyanomizu Universität, Tokyô):
Das UV-Absorptionsspektrum adsorbierter aromatischer Verbindungen an Silica-Gel.
11. *A. Yanagihara* und *A. Moroe* (Kanazawa Universität):
Über die Beziehung zwischen p_H und der Adsorption von Silbernitrat in Gelatine-Gel.
12. *N. Hukuda, Y. Kozima, T. Murai* und *I. Sano* (Nagoya Universität):
Über die Adsorption von Wasserdampf an Eiskristallkernen.
13. *K. Tamaru, S. Kobayasi* und *N. Hayasi* (Yokohama Universität):
Die Anwendung von Gas-Chromatographie in der Katalysechemie.
14. *T. Nakagawa, K. Kuriyama* und *H. Inoue* (Sionogi, Pharmazeutische Fabrik, Osaka):
Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Mizellenmenge nichtionischer grenzflächenaktiver Substanzen mit der Lichtstreuungsmethode.
15. Wie oben:
Über die Temperaturabhängigkeit der Mizellenmenge langkettiger Alkylverbindungen.
16. *T. Nakagawa* (Sionogi, Pharmazeutische Fabrik):
Theorie der Solubilisation langkettiger Kohlenwasserstoffe.
17. *H. Sasaki* und *N. Sata* (Osaka Universität):
Über die Mizellbildung in organischen polaren Lösungsmitteln.
18. *H. Kitahara*, Frl. *T. Kobayasi, A. Wada* und *T. Tatibana* (Toho-Universität, Tokyô):
Die Untersuchung der Organomizellen mit der Lichtstreuungsmethode.
19. *K. Hasu*, Frl. *T. Okamoto* und *A. Kyose* (Kyôiku-Daigaku, Tokyô):
Über die Schutzwirkung der Äthylzellulosen für Organosole.
20. *H. Okuyama* und *H. Hirata* (Osaka Universität):
Die Untersuchung der kationischen grenzflächenaktiven Substanzen und von Benzolderivat-Salzen.
21. *H. Ukihasi* (Asahi-Glas-Werke, Tokyô):
Die Wechselwirkung von Salzkristallen mit grenzflächenaktiven Substanzen.
22. *R. Matuura* und *Y. Koga* (Kyûsyû Universität, Hukuoka):
Die Strukturuntersuchung der Metallseifen durch Röntgenstrahlen, Infrarot und magnetische Messung.
23. *R. Matuura* und *I. Satake* (wie oben):
Über die Eigenschaften von Kupferseifen-Kristallen und ihren Lösungen.
24. *R. Matuura* und *K. Honmura* (wie oben):
Über die Viskoelastizität der Aluminiumseifen-Monoschicht.
25. Frl. *S. Okazaki, S. Miyazaki* und *T. Sasaki* (Tokyô, Städtische Universität):
Die Blasenaufstiegs-Geschwindigkeit in Lösungen von grenzflächenaktiven Substanzen.
26. *S. Siba* (Eisenbahn-Forschungsinstitut, Tokyô):
Die Differentialthermoanalyse der Aluminiumseife.
27. *K. Sato, Y. Matumura* und *K. Miyakawa* (Tokyô, Medizinische Universität für Frauen):
Über die Wirkung der Seifen auf Enzyme.
28. *R. Matuura* und *S. Hayasi* (Kyûsyû Universität):
Die Diffusionsgeschwindigkeit von oberflächenaktiven Substanzen in Nylon.

29. *T. Tatibana* (Otyanomizu-Universität, Tokyô): **Die Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen an Textilfasern.**

30. *T. Isemura, A. Imanisi* und *K. Nagao* (Osaka Universität): **Die Untersuchung der Rotationsdispersion der Gelatine und ihrer Komplexe mit grenzflächenaktiven Substanzen.**

31. *S. Ono* und *T. Kuge* (Osaka, Gau-Universität): **Über einige Eigenschaften der Amylose-Jod-Komplexe.**

32. *Y. Kuno* und *R. Abe* (Keio-Universität, Tokyô): **Über die Adsorption der Polyoxyäthylen-nonylphenolen an Pulver aus wäßriger Lösung.**

33. *K. Tamura* und *T. Sasaki* (Tokyô, städtische Universität): **Über neue Parameter zur Ionen-Hydratation.**

34. *R. Goto, T. Hanai, N. Koizumi* und *T. Sugano* (Chemisches Institut der Kyôto Universität): **Über die Leitfähigkeit von Emulsionen.**

35. *N. Oba, K. Meguro* und *T. Kondo* (Mussai-Universität, Tokyô): **Über die Phasenaustauschemulgierung.**

36. *S. Ikawa* und *R. Goto* (Kyôto Universität): **Über die Kolloideigenschaften des Schleimsaftes von Abelmoschus Manihot.**

37. *M. Miura, H. Huzita* und *T. Otani* (Hiroshima Universität): **Die radioaktive Haufenschicht.**

38. *K. Ikeda* und *T. Isemura* (Osaka Universität): **Über die Schrumpfung und Ausdehnung der monomolekularen Schicht von Polypeptiden.**

39. *T. Isemura* und *T. Yamasita* (Osaka Universität): **Die kapillarchemische Untersuchung histidin-haltiger synthetischer Polypeptide.**

40. *T. Kondo, K. Meguro* und *A. Matubara* (Musasi-Universität, Tokyô): **Die fundamentale Untersuchung des „Flashing".**

41. Frl. *T. Unuma*, Frl. *T. Okamoto* und *Y. Hasu* (Kyôiku Daigaku, Tokyô): **Über das „Flashing" basischer Bleiazetate.**

42. *K. Tamaki* (Tokyô Universität): **Über die Wirkung der quarternären Ammoniumsalze auf negative Silberjodid-Sole.**

43. *S. Huruuti* (Asahi-Glaswerke, Tokyô): **Der Dispersionszustand von Kieselsand in geschmolzenem Glas.**

44. *N. Ueda, K. Takiyama* und *M. Arakawa* (Chemisches Institut der Kyoto Universität): **Die Elektronenübermikroskopbeugung feiner Kristallkerne.**

45. *H. Takahasi* (Tokyô Universität): **Über die Strukturänderung einiger tonmineralhaltiger Substanzen durch Zerreiben.**

46. *Y. Huzitani, Y. Niwa* und *I. Sano* (Nagoya Universität): **Über die Bildung von Ammoniumchlorid-Rauch.**

47. *S. Kitami* (Atomkraft-Institut, Ibaraki-Pref.): **Über die optische Messung des Dispersionsgrades monodisperser Aerosole.**

48. *I. Uhara* und Frl. *M. Okada* (Kobe Universität): **Über die Eis-Keimwirkung von Silberjodid nach verschiedenen Vorbehandlungen.**

49. *M. Muta* (Hitachi-Werke, Tokyô): **Die Messung der Dispersitätsgradverteilung kolloider Graphite in Zentrifugen.**

50. *A. Turuizumi* und *I. Sano* (Nagoya Universität): **Über die Veränderung der Porositätsverteilung von Aktivkohle.**

51. Wie oben: **Über die Reaktion von Aktivkohle mit Benzoyl-Peroxyd in i-Propylalkohol.**

52. *T. Otani* und *M. Miura* (Hirosima Universität): **Über die Feinkristallite von Strontiumsulfat.**

Spezielle Vorträge:

R. Matuura (Kyûsyû-Universität, Hukuoka): **Über die Anwendung radioaktiver grenzflächenaktiver Substanzen.**

E. Suito (Chemisches Institut, Kyoto Universität): **Die Oberflächenstruktur von Pulver-Teilchen.**

H. Akamatu (Tokyô Universität): **Dispergierung und Koagulation in Teilchensystemen.**

Buchbesprechungen

Handbook of Chemistry and Physics (Handbuch der Chemie und Physik). Von *C. D. Hodgman, R. C. Weast* und *S. M. Selby*-Cleveland. 40. Auflage. 3456 Seiten (Cleveland 1958, The Chemical Rubber Co., Auslieferung für Deutschland: Verlag Chemie, Weinheim). Preis: geb. DM 53,—.

Da erst vor einigen Monaten eine Besprechung der 39. Auflage des *Hodgman* an dieser Stelle erschienen ist, erübrigt sich es wohl, nochmals im einzelnen auf alle Vorzüge dieses Nachschlagewerks einzugehen. Auf die übersichtliche Anordnung des äußerst umfangreichen und vielfältigen Stoffes, die ein leichtes Zurechtfinden beim Nachschlagen ermöglicht, wurde bereits nachdrücklich aufmerksam gemacht, ebenso wurde auf die einzelnen Kapitel und ihre hervorstechenden Merkmale näher eingegangen, so daß nur noch die Aufzählung der wichtigsten, in der 40. Auflage neu hinzugekommenen Tabellen vorzunehmen ist: Elektronenphysik, physikalische Konstanten der seltenen Erdverbindungen und der anorganischen Hydride, thermodynamische Eigenschaften von Elementen und Oxyden, *Langevin*-Funktionen, Daten zur Supraleitung, Chelatbildner und Ionenaustauscher.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 1 (Fortschritte der anorganischen Chemie und Radiochemie, Band 1). Herausgegeben von *H. J. Emeléus* und *A. G. Sharpe*. XI, 449 Seiten mit 66 Abbildungen und 88 Tabellen (New York 1959, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 12.—.

Die neue Serie von Forschungsberichten soll nach dem Willen der Herausgeber in relativ kurzer Zeit die Hauptgebiete der anorganischen Chemie umfassen. Der jetzt erschienene 1. Band dieser Serie enthält 9 Beiträge von durchschnittlich etwa je 50 Seiten Umfang.

1. *H. Taube*: Mechanismen einfacher Redox-Reaktionen. 2. *E. O. Fischer* u. *H. P. Fritz*: Metall-

verbindungen mit aromatischen Ringsystemen. 3. *W. N. Lipscomb*: Neue Studien über Borhydride. 4. *T. C. Waddington*: Gitterenergien. 5. *W. Rüdorff*: Graphitverbindungen. 6. *G. Harbottle* u. *N. Sutin*: Szilard-Chalmers-Reaktion in festen Körpern. 7. *D. H. F. Atkins* u. *A. A. Smales*: Aktivierungsanalyse. 8. *N. L. Paddock* u. *H. T. Searle*: Phosphornitril-Halogenide u. Derivate. 9. *R. J. Gillespie* u. *E. A. Robinson*: Das Schwefelsäure-Lösungssystem.

Diese Liste zeigt die glückliche Hand der Herausgeber, für diesen Band Themen gewählt zu haben, die im Brennpunkt der heutigen anorganischen Chemie stehen. Regiemäßig fällt auf, daß in den einzelnen Artikeln die wissenschaftliche Problematik, d. h. die theoretische Seite, als Schwerpunkt behandelt wird. Dieser erste Band ist ein guter Start für das äußerst verdienstvolle Unternehmen der Herausgeber, durch Sammlung von Forschungsberichten ein mosaikartiges Gesamtbild der modernen anorganischen Chemie zu geben.

K. Gleu (Frankfurt a. M.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. **Magnetische Werkstoffe,** zugleich System-Nr. 59: **Eisen.** Teil D, 2. Ergänzungsband. XXXVIII, 580 Seiten mit 308 Abbildungen (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 326,—.

Dieser *Gmelin*-Sonderband ist nicht nur eine Weiterführung des Teiles Eisen, sondern auch eine Ergänzung der Bände Kobalt, Nickel, Mangan und Chrom (von denen die letzten drei noch nicht erschienen sind), indem er die magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser Elemente und ihrer Legierungen behandelt. Entsprechend der ständig zunehmenden Bedeutung der Ferromagnetika in der Elektrotechnik und in vielen anderen Bereichen sind in die vorliegende Zusammenstellung außer den erwähnten Stoffklassen auch die ferromagnetischen Halbleiter aufgenommen worden. Aus sachlichen Gründen konnte das diesbezügliche Kapitel nicht nach dem *Gmelin*-Prinzip der letzten Stelle gegliedert werden, sondern es sind zur Unterteilung die Strukturen herangezogen worden. Auf die Besprechung der eigentlichen „Ferrite", der Ferrospinelle, folgen die anderen Oxyde und Mischoxyde des Eisens, das Chromoxyd, die Chromspinelle („Chromite"), die Manganperowskite („Manganite"), die Kobaltperowskite („Kobaltite") und schließlich die ferromagnetischen Sulfide, Selenide und Cyanide. Bei der Gruppe der Ferrite, die auch die permanentmagnetischen Bariumoxyde enthält, sowie bei den Legierungen des Mangans und Chroms wurde das Schlußdatum für die Erfassung der Literatur auf Ende 1955 festgesetzt, weil diese Stoffe gerade in den letzten Jahren erhöhte Bedeutung gewonnen haben. Die übrige Literatur ist bis Ende 1949 berücksichtigt, jedoch findet der Leser bei den nachgewiesenen zusammenfassenden Darstellungen der Zeitschriftenliteratur und bei den aufgeführten Monographien und Sammelwerken auch Titel aus jüngster Zeit, vereinzelt sogar bis 1958.

Untersuchungen des magnetischen Verhaltens haben über die Zweckforschung hinaus auch grundlegende Bedeutung für die Kenntnisse von der atomaren Struktur der hier behandelten Stoffklassen. Deshalb ist dem Band ein 26 Seiten umfassendes theoretisches Kapitel vorangestellt, das die heute gültigen Anschauungen über das Zustandekommen des Ferromagnetismus und die daraus folgenden Eigenschaften der Ferromagnetika darlegt. Zugleich mit der eingehenden Definition aller wichtigen magnetischen Größen wird auf praktische Dinge eingegangen, wie z. B. in der Erläuterung des Unterschiedes von technischer und physikalischer Koerzitivkraft. Hierdurch ist in gewissem Sinne ein kurzes Lehrbuch des Magnetismus entstanden, welches dem Benutzer das nötige Rüstzeug zur Bewältigung des weiteren Inhaltes liefert. Nicht behandelt wird die Theorie der elektrischen Leitungsphänomene, der Elektronenemission und der thermoelektrischen Eigenschaften. Hierzu wird auf die angeführte neue Handbuchliteratur verwiesen.

Der vorliegende *Gmelin*-Band erfaßt das zahlreiche und außerordentlich vielseitige Material, welches in den letzten beiden Jahrzehnten über die Ferromagnetika erarbeitet wurde, er wiederholt aber nicht die Angaben, die bereits in früheren Lieferungen über ferromagnetische Stoffe aufgenommen wurden. Es sind dies Kapitel in den Bänden Eisen A und D mit erstem Ergänzungsband (1937) und im Band Kobalt (1931) sowie vereinzelte Angaben in den Bänden *Platin*, Teil A, *Gold*, *Aluminium*, Teil A und *Magnesium*, Teil A. Es ist sehr anerkennenswert, daß die Herausgeber erfolgreich bemüht waren, der hieraus drohenden Zersplitterung der Dokumentation wirksam entgegenzuarbeiten, indem sie in einem 50 Seiten umfassenden Verzeichnis alle Legierungen und Oxydsysteme zusammenstellten, die entweder in der vorliegenden oder in den früheren Lieferungen Eisen, Teil D, behandelt wurden. Auch der umfangreiche Abschnitt „Patentschriften", der alle einschlägigen Patente aufführt, die bis zum 30. 6. 57 erteilt wurden, ist durch dieses Register leicht auswertbar. Hierdurch, sowie durch weitere oft recht umfangreiche Tabellen, von denen eine z. B. mehr als 160 Markennamen von Werkstoffen mit besonderen magnetischen Eigenschaften aufführt, wird es dem Benutzer möglich, alle in den bisher erschienenen *Gmelin*bänden zitierten Literaturstellen über ferromagnetische Stoffe aufzufinden. Insgesamt ist der Band wieder eine Sonderleistung des *Gmelin-Institutes*, die weit über den Kreis der Chemiker hinaus Beachtung und Anerkennung finden wird.

C. Mahr (Marburg/Lahn)

Electrophoresis. Theory, Methods and Applications (Elektrophorese, Theorien, Methoden und Anwendungen). Herausgegeben von *M. Bier*-New York. XIII, 563 Seiten mit 173 Abbildungen und 61 Tabellen (New York 1959, Academic Press., Inc.). Preis: geb. $ 15.—.

Das Buch enthält 11 selbständige Aufsätze von 15 Autoren. Jeder Aufsatz gibt einen Überblick über die Entwicklung und den derzeitigen Stand des behandelten Gebietes. Die ersten Aufsätze behandeln die Grundlagen, die weiteren spezialisieren sich zunehmend in Bezug auf die behandelte Methode oder das behandelte Untersuchungsobjekt. Stark im Vordergrund stehen dabei die Proteine. Nachstehend der Inhalt des wertvollen Buches:

1. Die elektrischen Potentiale in Kolloidsystemen (*Overbeek* und *Lijklema*); 2. Säure-Basen-Gleichgewichte von Proteinen (*Linderstrøm-Lang* und *Nielsen*); 3. und 4. Die bewegte Grenzschicht bei der Elektrophorese, Theorie und Praxis (*Longsworth*); 5. Papierelektrophorese (*Wunderly*); 6. Zonenelektrophorese in verschiedenartigen Medien (*Kunkel* und *Trautman*). 7. Präparative Elektrophorese ohne Trägersubstanz (*Bier*); 8. Anwendung der Methode der bewegten Grenzfläche auf Protein-

systeme (*Brown* und *Timasheff*); 9. Klinische und physiologische Anwendung der Elektrophorese (*Moore*); 10. Die Elektrophorese von Viren, Bakterien und Zellen und die mikroskopische Methode der Elektrophorese (*Brinton* und *Lauffer*); 11. Anwendungen der Zonenelektrophorese (*Wieland*).

M. v. Stackelberg (Bonn)

Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen. Mit Berücksichtigung photochemischer Prozesse. Von *O. Stasiw*-Berlin (Struktur und Eigenschaften der Materie, Band 22). VIII, 307 Seiten mit 107 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 66.—.

Wer sich mit den Grundlagen photochemischer Prozesse an Ionenkristallen zu beschäftigen hat, wie dies z. B. für die Aufklärung des Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes auf Silberhalogenidschichten erforderlich ist, muß sich mit dem Studium der Fehlordnungserscheinungen in Ionenkristallen und den Platzwechselvorgängen der Fehlordnungsstellen befassen und hierbei die entscheidende Beeinflussung dieser Vorgänge durch das Licht berücksichtigen. In den letzten 30 Jahren sind so zahlreiche Veröffentlichungen über diesen Problemkreis erschienen, daß selbst für einen Fachkollegen auf dem Gebiet der Festkörperphysik das Sammeln und kritische Überdenken der zahlreichen experimentellen Ergebnisse und theoretischen Ansätze auf diesem Teilgebiet nur mit Mühe möglich ist, geschweige denn für einen außenstehenden Kollegen. Es ist daher zu begrüßen, daß gerade *O. Stasiw*, als besonders guter Kenner dieses Fachgebietes bekannt durch seine zahlreichen Beiträge, sich der Mühe unterzog, die Vielzahl der Einzelbeobachtungen und Mitteilungen in einer gut übersichtlichen Weise kritisch niederzuschreiben. Neben der klaren und verständlichen Darstellung verdienen zwei Merkmale derselben besonders hervorgehoben zu werden: Erstens, daß der Leser neben dem Bericht über feststehende Tatsachen zahlreiche Anregungen zur weiteren Arbeit findet, und zweitens, daß die unumgängliche physikalisch-mathematische Behandlung der Absorptionsprozesse in das letzte Kapitel verlegt wurde, um dem theoretisch nicht genügend vorgebildeten Leser das Studium dieser Vorgänge nicht unnötig zu erschweren.

In den ersten Kapiteln wird zunächst eine vereinfachte Statistik der Störstellen in Ionenkristallen abgehandelt, gefolgt von einem kurzen Kapitel über die Fehlordnungstheorie. Anschließend werden die Bewegungsvorgänge der Störstellen diskutiert. Die drei folgenden Kapitel sind den Adsorptionsspektren des idealen und des fehlgeordneten Ionengitters ohne und mit Fremdzusätzen gewidmet, wobei als Beispiele besonders die Alkali- und Silberhalogenide herangezogen werden, da hier ein besonders umfangreiches Versuchsmaterial vorliegt.

Zum Verständnis der sich nunmehr anschließenden lichtelektrischen und photochemischen Erscheinungen führen die nächsten beiden Kapitel in die elektronische Störstellentheorie und in die Halbleiterprozesse ein. In der kurzen Darstellung der lichtelektrischen Leitung wird der Schubweg der Elektronen relativ ausführlich behandelt. Durch die große Kenntnis des Autors, und auch sachlich berechtigt, sind die photochemischen Prozesse in Ionengittern mit und ohne Zusätzen ausführlich dargestellt. Hier wie auch in dem sich anschließenden Kapitel über photochemische Prozesse in mechanisch verformten Kristallen findet der Leser neben vielen experimentellen Daten wertvolle Anregungen zu weiterer Forschung. Auch die zur Erforschung der Eigenschaften der Störstellen in Ionengittern in den letzten Jahren eingeführte Messung der Kernresonanz wird in diesem Buch berücksichtigt. Das letzte Kapitel befaßt sich schließlich mit einer tieferen theoretischen Deutung der Wechselwirkung des Lichts mit den Störstellen des Gitters und schließt mit einer eingehenden Diskussion der Absorptionsbande und der strahlungslosen Übergänge ab. Der mathematische Anhang ist für das Verständnis besonders des letzten Kapitels sehr nützlich. Das *Stasiw*sche Buch wird sicher eine gute Aufnahme finden.

K. Hauffe (Frankfurt a. M.)

Osmotischer Wert, Saugkraft, Turgor. Von *V. G. Blum*-Fribourg. **Plasmoptyse.** Von *E. Küster*-Gießen. **Plasmorrhyse.** Von *H. H. Pfeiffer*-Bremen. **Plasmoschisen.** Von *H. H. Pfeiffer*-Bremen (Protoplasmatologia, Band 2, C 7) IV, 102 Seiten mit 12 Abb. plus 40 Seiten mit 10 Abb. plus 16 Seiten mit 8 Abb. plus 7 Seiten mit 1 Abb. (Wien 1958, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 50,—.

Osmotische Werte bilden einen dem Kolloidiker seit langem geläufigen Begriff. Die Anwendung der *Osmometrie* auf lebende Pflanzenzellen als Einzelobjekt und im Gewebeverband ist der Gegenstand des umfangreichsten Teiles des Handbuchheftes, der sich mit den auf osmotischem Wege auftretenden Saug- und Druckkräften der Zellen befaßt. Die scharfe Fassung der Begriffe, wie der osmotischen Werte bei Grenzplasmolyse, der normalen und der wassergesättigten Zelle, der zugehörigen Saugkräfte und des Wand- und Turgordruckes, folgt einer interessanten historischen Einführung. Den Kolloidiker gehen besonders die vielen Messungsmethoden zur Bestimmung jener Werte an. Mitteilungen über ihre Schwankungen und ihre Beeinflussung bilden den Schluß der durch ein acht Seiten umfassendes Literaturverzeichnis vervollständigten Abhandlung. Als *Plasmoptyse* bezeichnen wir die meist osmotisch bewirkte Sprengung der Wand pflanzlicher Zellen und des „Ausspeiens" ihres Ejakulats. Verbreitung, Entstehung, Rhythmik und Nachwirkung der Erscheinung wurden von dem verstorbenen Cytologen *E. Küster* kurz, aber unter vollständiger Erfassung unseres Wissens zusammengestellt und mit bis zu über 100 Jahre bekannten Erscheinungen verglichen. Fast 200 Nummern umfaßt das Literaturverzeichnis. Vom Referenten beigesteuert sind je eine Mitteilung über die durch hypertonische Medien hervorgerufene Kontraktion des Protoplasmaleibes wandgehäuseloser Zellen und die meist bei grenzplasmolytischen Untersuchungen beobachtete Fragmentation; kausale Analyse und künftige Arbeitsziele werden mitgeteilt und die Literatur gesammelt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Neue Forschungen bei Getreideeiweiß, Getreidestärke und Getreideenzymen. Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. 208 Seiten mit 77 Abbildungen und 55 Tabellen (Detmold 1959, Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V.). Preis: kart. DM 18,—.

In der vorliegenden Broschüre sind die auf der Getreidechemiker-Tagung 1958 in Detmold gehaltenen Vorträge zusammengestellt. *O. Fischnich*, *M. Thielebein* und *A. Grahl* berichten über die Keimfähigkeit des Getreidekorns in Abhängigkeit

von Entwicklung und äußeren Einflüssen, wobei herausgestellt wird, daß die Keimfähigkeit erst nach Kenntnis der Bedingungen, denen die Karyopse vor der Untersuchung ausgesetzt war, als Wertmesser für die Lebensfähigkeit des Getreidekorns gewertet werden darf. *T. Widhe* behandelt die Probleme um Mähdruschgetreide, das eine nachträgliche künstliche Trocknung notwendig macht, und die Ermittlung von Trocknungsschäden, die auftreten, wenn die kritischen Temperaturen für die verschiedenen Wassergehalte nicht beachtet werden. *W. Seibel* hat mit der automatischen Wasserbestimmung mit *Karl Fischer*-Lösung bei Getreideprodukten gute Erfahrungen gemacht. *E. Drews* hat in Mahlprodukten, Teigen und Broten zeigen können, daß am Säuregrad auch Äpfel-, Zitronen-, Bernstein- und Fumarsäure wesentlich beteiligt sind. *F. Y. Refay* teilt eine Schnellmethode zur Bestimmung der Kochqualität von Reis mit. *W. Franke* berichtet über neuere Ergebnisse aus Untersuchungen an pflanzlichen Fettsäuredehydrasen unter besonderer Berücksichtigung der Gerste. *M. Rohrlich* hat das elektrochemische Sauerstoffmeßverfahren noch *Tödt* zur Bestimmung der Lipoxydase und Katalase im Getreide ausgebaut. *L. Acker* hat die enzymatischen Veränderungen in Getreideerzeugnissen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit studiert und ist dabei zu der Auffassung gelangt, daß das Eintreten solcher Umsetzungen am Verlauf der Sorptionsisotherme erkannt werden kann. Über die Bedeutung von Thiol- und Disulfidgruppen im Kleber für die Backfähigkeit teilt *A. H. Bloksma* neuere Ergebnisse mit. Der schädliche Gliadin-Effekt bei der Zöliakie, einer Mehlunverträglichkeit, dürfte nach *H. Krainick* auf einen konstitutionell bedingten Enzymdefekt, der die Darmwandpeptidasen betrifft, zurückgehen. Über die Konservierung von Backwaren gibt *F. J. H. Ottaway* einen Überblick. *F. Lamprecht* behandelt die Verfärbung der Gebäckkrume durch Getreideunkrautsamen (Wachtelweizen, Klappertopf, Kornrade u. a.). Bei der Erfassung des Gesamt-Riboflavingehaltes von Getreide und dessen Produkten hängt nach *J. Janicki* der ermittelte Wert sehr von der Art der Extraktion ab, für die entsprechende Vorschriften gegeben werden. *L. Acker* (Giessen)

Mikrowellen-Meßtechnik. Von *F. J. Tischer*-Columbus, Ohio (Technische Physik in Einzeldarstellungen, Band 12). XI, 310 Seiten mit 257 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 54,—.

Die vorliegende Monographie gibt eine zusammenfassende Darstellung der Meßtechnik im Mikrowellen-Bereich von einigen Millimetern bis zu einem Meter Wellenlänge. Sie ist kein Lehr- oder Einführungsbuch für Anfänger auf diesem Gebiet; daher werden Kenntnisse über Erzeugung, Fortleitung und Nachweis von Mikrowellen, desgleichen über allgemeine physikalische Meßtechnik, vorausgesetzt. Dem auf diesem Gebiet Arbeitenden wird vielmehr eine ausführliche und klare Darstellung der Mikrowellen-Meßtechnik gegeben, die Fehlerbetrachtungen und theoretische Grundlagen umfaßt.

Nach einer einleitenden Betrachtung über Probleme und Möglichkeiten der Messungen, Schaltsymbole und Meßgrößen, wird das zweite Kapitel der Messung und Konstanthaltung der Frequenz bzw. Wellenlänge mittels Hohlraumresonatoren, Meßleitungen usw. gewidmet und auf Präzisionsbestimmungen mit Überlagerungsmethoden und Vergleich mit Molekularstrahlresonanzen („Atomuhren"), sowie kurz auf die Mikrowellen-Spektralanalyse eingegangen.

Das nächste Kapitel behandelt Nachweis und Messung von Mikrowellenleistungen nach Kalorimeter- und Bolometermethoden, mit Thermistoren und Detektoren. In drei weiteren Kapiteln folgt eine Beschreibung der Messung von Anpassungen, Impedanzen, Abschluß- und Transformationsleitungen. Die Meßleitung als bedeutendstes Präzisionsinstrument wird hinsichtlich Aufbau und Fehlerbestimmung besonders ausführlich behandelt. Ein Kapitel ist der Bestimmung von Gütewerten in Hohlraumkreisen gewidmet, während in den folgenden Kapiteln die Anwendung der Mikrowellen-Meßtechnik auf Materialuntersuchungen an Dielektrika und Ferriten, sowie Antennen- und Feldstärkemessungen dargelegt werden. Das letzte Kapitel befaßt sich mit Rauschquellen und Rauschmessungen an Empfängern und Verstärkern.

Hervorzuheben sind die Literaturangaben, die die angelsächsische und deutsche Literatur (etwa bis 1956) umfassen, außerdem die anschaulichen Zeichnungen und Fotografien. Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß das vorliegende Buch dem auf dem Mikrowellengebiet Arbeitenden eine wertvolle Hilfe bietet, die ihm viel Mühe und Arbeit abnimmt, und darüber hinaus dem Interessierten einen tiefen Einblick in den Problemkreis dieser Meßtechnik gibt.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Eggert, J.-Zürich, *L. Hock*-Gießen und *G. M. Schwab*-München: **Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung, 8. Auflage.** XII, 981 Seiten mit 255 Abb. und zahlr. Tab. sowie 3 Buchbeilagen (Stuttgart 1960, S. Hirzel Verlag). Preis: geb. DM 72,—.

Gast, Th., K.-M. Frh. v. Meysenbug und *O. Krischer*-Darmstadt: **Untersuchung über die Erwärmungsvorgänge bei der Verarbeitung härtbarer und thermoplastischer Kunststoffe.** (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 697.) 92 Seiten mit 34 Abb. (Köln und Opladen 1959, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 26,90.

Jenckel, E. und H. Huhn-Aachen: **Das Verkleben von Aluminium mit carboxylsubstituierten Polystyrolen.** (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 656.) 42 Seiten mit 16 Abb. (Köln und Opladen 1958, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 11,60.

Jordan, O.-München: **Kunststoffklebestoffe und ihre Anwendung.** (Kunststoffverarbeitung, Folge 7.) 84 Seiten mit 2 Abbildungen (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: kart. DM 7,80.

Kamiya, N.-Osaka: **Protoplasmic Streaming.** (Protoplasmotologia, Band VIII, 3a.) IV, 199 Seiten mit 82 Abb. (Wien 1959, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 67,—.

Krekeler, K., H. Peukert und *O. Schwarz*-Aachen: **Kerbempfindlichkeit thermoplastischer Kunststoffe, abhängig von der Kerbform und der Beanspruchungstemperatur.** (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 570.) 39 Seiten mit 24 Abb. (Köln und Opladen 1958, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 13,30.

Krekeler, K., H. Peukert und *B. Frerichmann*-Aachen: **Die Infraroterwärmung an thermoplastischen Kunststoffen.** (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 666.) 82 Seiten mit 77 Abb. (Köln und Opladen 1959, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 22,60.

Krekeler, K., H. Peukert und *J. Zöhren*-Aachen: **Die Schweißbarkeit weicher Kunststoff-Schaumstoffe.** (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 708.) 34 Seiten mit 28 Abb. (Köln und Opladen 1959, Westdeutscher Verlag). Preis: kert. DM 10,90.

Krekeler, K., H. Peukert und *J. Eilers*-Aachen: **Festigkeitsuntersuchungen an Rohren aus Thermoplasten.** (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 737.) 81 Seiten mit 84 Abb. (Köln und Opladen 1959, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 19,40.

Kortüm, G.-Tübingen: **Einführung in die chemische Thermodynamik, 3. Auflage.** 470 Seiten mit 129 Abb. und 3 Tab. (Göttingen und Weinheim 1960, Vandenhoeck & Ruprecht und Verlag Chemie). Preis: geb. DM 38,—.

Marvel, Carl S.-Urbana, Ill.: **An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers.** VII, 82 Seiten mit 2 Tabellen (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 4.50.

Mixtura mirabilis. Allerlei Ergötzliches, bisweilen auch Boshaftes, stets aber Wahres, entnommen den „Nachrichten aus Chemie und Technik", mit vielen Zeichnungen von *J. Bartsch*. 80 Seiten (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: brosch. DM 4,80.

Scheffer, Fr.-Göttingen und *B. Ulrich*- Göttingen: **Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. Teil III: Humus und Humusdüngung. Band 1: Morphologie, Biologie, Chemie und Dynamik des Humus. 2. Auflage.** VII, 266 Seiten mit 45 Abb. und 39 Tab. (Stuttgart 1960, F. Enke Verlag). Preis: geb. DM 32,—.

Solé, A.-Wien: **Stagoskopie. Einführung in Methodik, Theorie und Praxis für Ärzte und Naturforscher.** VIII, 91 Seiten Text mit 310 Abbildungen auf 77 Tafeln (Wien 1960, Verlag Franz Deuticke). Preis: geb. DM 54,—.

Textil-Hilfsmittel. 75 Jahre Chemische Fabrik Theodor Rotta, Mannheim. 68 Seiten Text, dazu ausführliches Kalendarium mit Tagesblättern und Anhang. Ohne Preisangabe.

Weissberger, A.-New York: **Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I. 3. Auflage.** XII, 894 Seiten mit 209 Abb. und 75 Tab. (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 24.50.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Rösch, S. (Wetzlar, Philosophenweg 2). **Über die Farbe sehr dünner Plättchen. Ein Beitrag zur Ultramikrotomie.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 236–246, 1959.)

Das Studium der *Newton*schen Interferenzfarben 1. Ordnung mit reflektiertem Licht an sehr dünnen planparallelen, absorptionsfreien Schichten wird auf den Fall ausgedehnt, daß die Schicht eine Refraktion $n = 1{,}5$ zeigt und vorn an Luft, hinten an Wasser grenzt. Die dabei gegenüber beiderseits an Luft grenzenden Seifenblasen resultierenden Abweichungen in der Farbskala werden bestimmt, farbmetrisch berechnet und anschaulich dargestellt. Die Farben sind an untergetauchten Plättchen wesentlich lichtschwächer, aber farbsatter. Bei abnehmender Plättchendicke konvergiert die Farbe nicht gegen Schwarz, sondern gegen ein ziemlich helles Grau. Diagramme zeigen diese und andere Abweichungen im Detail. Die Ergebnisse sind von praktischer Bedeutung bei der nun erst einwandfrei werdenden Schätzung der Dicke von Ultramikrotomschnitten aus der Farbe für den Elektronenmikroskopiker.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Physikalische Chemie

Bak, T. A. u. *W. G. Kauman* (Faculté des Sci., Univ. libre, Bruxelles, Belgien). **Die Theorie der Elektrodiffusion.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1109–1121, 1959.)

Eine Theorie, die auf einer makroskopischen Transportgleichung beruht, wird vorgeschlagen. Für ein angelegtes konstantes Feld ergibt diese Theorie gute Ergebnisse, wie sie z. B. von *Mysels* erhalten wurden, während sie im Wechselfeld verschiedene Ergebnisse zeigt. Die auftretenden Diffusionsgleichungen sind *Fourier*-transformiert, um Gleichungen vom *Hill*-Typ zu liefern, oder sie werden durch zeitabhängige Störungsrechnungen gelöst. Beide Wege führen prinzipiell zum gleichen Ergebnis. Die Möglichkeit, mit Hilfe dieses Effekts Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, wird diskutiert. Ebenso zeigt diese Theorie, daß Messungen der Diffusionskonstanten möglicherweise durch elektrische Messungen ersetzt werden können. Ganz allgemein kann jedes Problem, das die Diffusion einer angenäherten Gleichgewichtsmischung bei Reaktionen 1. Ordnung unter dem Einfluß eines äußeren Feldes behandelt, nach dieser Methode behandelt werden und wird ähnliche Ergebnisse zeigen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Balazs, E. A., A. A. Bothner-By u. *J. Gergely* (RETINA Foundation, Dept. of Ophthalmology, of the Massachusetts Eye and Ear Infirmary, and Harvard Med. School; The Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Protonenmagnetische Resonanzuntersuchungen an Wasser bei Gegenwart verschiedener makromolekularer Verbindungen.** (J. Mol. Biol. **1**, 147–154, 1959.)

Wegen der magnetischen Eigenschaften des Atomkerns ist es möglich, die Absorption elektromagnetischer Strahlungen (40 bis 60 MHz) durch Protonen zu messen, wenn die Substanz in ein starkes Magnetfeld (10000 bis 15000 Gauss) gebracht wird. Hält man die Frequenz der Strahlung konstant und variiert das Magnetfeld, so ergibt sich eine Absorptionskurve, die ein Maximum am sogenannten Resonanzwert des Feldes zeigt. Während die Fläche unter der Absorptionskurve proportional der Anzahl der Wasser-Protonen im Präparat ist, absorbieren die Protonen im Eis über einen weiten Bereich des Magnetfeldes und tragen somit in einer Wasser-Eis-Mischung nicht meßbar zur Fläche des engen Wasser-Protonen-Signals bei. Somit ermöglicht diese Methode die Entdeckung der angenommenen eisartigen Bezirke des Wassers bei Gegenwart von Makromolekeln. In Lösung von Hyaluronsäure, Kollagen, Gelatine oder Myosin war keine Änderung der Fläche der Absorptionskurve zu beobachten. Dieses Ergebnis spricht gegen das Vorliegen von eisartigen Bezirken. Bei Gegenwart von Desoxyribonukleinsäure war jedoch eine beträchtliche Verbreiterung der Kurve zu beobachten. Ein ähnlicher Effekt ergab sich auch bei Gegenwart von Graphitteilchen. D_2O oder NaCl beeinflußten die Verbreiterung nicht. Dieser Effekt läßt sich als Folge der magnetischen Inhomogenitäten

erklären, die durch Bezirke von π-Elektronensystemen hervorgerufen werden, die sowohl in Desoxyribonukleinsäure wie auch in Graphitteilchen vorliegen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Franc, J. u. *J. Jokl* (Res. Inst. for Organic Syntheses, Pardubice-Rybitví, ČSR). **Über die Beziehung zwischen der Länge der Seitenkette und dem R_M-Wert.** (J. Chromatogr. **2**, 423–427, 1959.)

Die in der Literatur vorliegenden R_M-Werte für die verschiedenartigsten organischen Verbindungen, soweit diese homologe Reihen bilden, wurden gesichtet. Dies führte zur Aufstellung einer Gleichung, die den R_M-Wert zur Anzahl der Kohlenstoffatome in den Gliedern der homologen Reihen in Beziehung setzt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Joos, C, H. D. Enderlein u. *H. Schädlich* (Phys. Inst. der T.H. München). **Zur Kenntnis der rhythmischen Fällungen (Liesegang-Ringe).** (Z. physik. Chem. N.F. **19**, 397–401, 1959.)

Experimentelle Ergebnisse von Beugungsversuchen weisen darauf hin, daß eine wellenmechanische Erklärung der *Liesegang*-Ringe nicht möglich ist. Nach Rechnungen von *Prager* wird die Erscheinung in Übereinstimmung mit der *Ostwald*schen Theorie durch Übersättigungseffekte erklärt. Die Versuche wurden auf Photogelatineplatten durch Aufbringen von Kaliumbichromatlösung verschiedener Konzentrationen ausgeführt. Um Verdunstung zu vermeiden, wurde die zeitliche Ringbildung in Küvetten beobachtet. Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Ringabstände vom Nullpunkt ergab überraschende Konstanz. Untersucht wurde außerdem die Abhängigkeit von der Anfangskonzentration.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Leibler, K. (Warschau, Polen). **Über die dielektrischen Eigenschaften disperser Systeme: Dielektrische Feststoffe/Leiter.** (J. chim. phys. **56**, 677 bis 682, 1959.)

Die dielektrischen Eigenschaften disperser Systeme aus Leiter und Dielektrikum wurden für verschiedene Vertreter dieser zwei Klassen von Substanzen und für verschiedene Teilchengrößen in der Dispersion untersucht. Geprüft wurden Systeme mit folgenden Dielektriken: Paraffin, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acetylcellulose. In diesen waren folgende Leiter dispergiert: Pulver von Aluminium, Messing oder Graphit. Die Form der gesiebten Teilchen war unregelmäßig, ihr Größenbereich lag zwischen 0,06 und 0,07 mm, bzw. 0,07 und 0,08 mm, auch Teilchengrößen unter 0,06 mm wurden untersucht. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den theoretischen Formeln verglichen. Es ergab sich eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Konzentration des Leiters. Man fand, daß diese Zunahme von den Dimensionen der dispergierten Pulver abhing, ferner von der Art des Dielektrikums und der des Leiters.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marignan, R. **Die Diffusion, ihre Methoden und Möglichkeiten. Anwendung zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Ionen.** (J. chim. phys. **56**, 429–439, 1959.)

Im Rahmen einer kurzgefaßten Übersichtsarbeit über die bei der Untersuchung der Diffusion erzielten neueren Ergebnisse wird die Bedeutung demonstriert, die die Anwendung einer solchen Methode zur Gewinnung eines besseren Einblickes in das Verhalten der Molekeln oder Ionen in einem bestimmten Medium besitzen kann. Dabei werden auch die Gründe aufgeführt, die ihre volle Entwicklung verzögert haben. Im Rahmen einer kritischen Untersuchung werden diejenigen Voraussetzungen eliminiert, die solche Untersuchungen berücksichtigen müssen, wenn sie zu direkt-interpretierbaren Ergebnissen führen sollen. Ebenso werden die sehr verschiedenen Untersuchungsmöglichkeiten herausgearbeitet, die die verschiedenen Bestimmungsmethoden für den Diffusionskoeffizienten bieten. Als Anwendungsbeispiel wird die Untersuchung der Wechselwirkung von Polyelektrolyt-Ionen behandelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Menčik, Z. (Forsch.-Inst. f. makromol. Chem., Brno, ČSR). **Beitrag zur nephelometrischen Bestimmung der Polymeren-Verteilung.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3185–3189, 1959.)

Die nephelometrische Methode zur Aufnahme der Verteilungskurven für Polymere beruht auf der Fällung einer ziemlich verdünnten Lösung des Polymeren durch Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels und in der Beobachtung der Intensität des Streulichtes in Abhängigkeit vom Volumen des zugesetzten Fällungsmittels. Es wird gezeigt, daß die beobachtbare Proportionalität zwischen der – auf die Verdünnung des Systems durch das Fällungsmittel korrigierten – Intensität des Streulichtes am Ende der Fällung und der ursprünglichen Konzentration des Polymeren vor der Fällung keinen Beweis für die zur numerischen Auswertung der Ergebnisse erforderliche Gültigkeit der Voraussetzung einer Konstanz des Verhältnisses zwischen Streuintensität und Konzentration bildet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peeters, H., P. Vuylsteke u. *R. Noe* (Lab. of the St. Jans Hosp., Bruges, Belgien). **Ionophoretische Diagramme bei der zweidimensionalen Elektrophorese.** (J. Chromatogr. **2**, 308–319, 1959.)

Die Verteilung der Ionen auf einer Papierfläche wurde während der zweidimensionalen Elektrophorese untersucht. Näher geprüft wurde der Einfluß der Verdampfung wie auch der Ionophorese. Man fand, daß eine charakteristische Verteilung von Anion und Kation auftritt, die Unterschiede in der Leitfähigkeit des Papieres bewirkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Timasheff, S. u. *M. J. Kronman* (Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA.) **Extrapolation von Lichtstreuungsdaten auf die Konzentration Null.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 60–75, 1959.)

Die verschiedenen Faktoren, die bei der Extrapolierung von Lichtstreuungsdaten auf die Konzentration Null stören können, werden diskutiert. Ferner wird an einigen typischen Beispielen der zweckmäßige Weg des Vorgehens demonstriert. So wird an drei verschiedenen Beispielen gezeigt, daß für den Fall eines Zweikomponentensystems aus Protein und Wasser die Ermittlung des exakten Molekulargewichtswertes durch Extrapolation aus der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität in der Praxis äußerst schwierig, wenn nicht gar unmöglich, ist. Will man das Molekulargewicht eines Proteins in wäßriger salzfreier Lösung ermitteln, so sind die Messungen auf sehr hohe Verdünnungen auszudehnen, wobei besonders die ver-

schiedenen Effekte zu berücksichtigen sind, die die komplizierte Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials des Proteins bedingen. Will man für ein Dreikomponentensystem (Protein in Wasser gelöst bei Gegenwart einer anderen Substanz – wie z. B. eines Neutralelektrolyten) das Molekulargewicht exakt bestimmen, so ist es notwendig, zunächst Aufklärung über die thermodynamische Wechselwirkung des Proteins mit dem zweiten Lösungspartner zu erhalten. Letzterer Effekt fällt bei Gegenwart von Salzen mit geringer Ionenstärke gegenüber den normalen Meßfehlern nicht ins Gewicht. Starke Wechselwirkungen bedingen jedoch beträchtliche Abweichungen vom exakten Molekulargewichtswert. Möglichkeiten zur Umgehung dieser Schwierigkeiten werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Brady, G. W. (Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N. J., USA). **Zur Frage des amorphen SiO.** (J. Physic. Chem. **63**, 1119–1120, 1959.)

Eine *Fourier*-Analyse führt zu dem Ergebnis, daß amorphes „SiO" in der Tat ein stöchiometrisches Gemisch von SiO_2 und Si darstellt. Das schließt nicht die Möglichkeit aus, daß das ursprüngliche Material SiO gewesen ist, das bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit disproportioniert wurde. Die Anwesenheit eines Peaks in der Röntgenanalyse zwischen denen des SiO_2 und des Si läßt allerdings nicht eindeutig auf die Anwesenheit von SiO schließen, da durch Überlappung der benachbarten Peaks leicht ein scheinbares Maximum auftreten kann.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Cashen, G. H. (Physics Dept., Rothamsted Exp. Station, Harpenden, Herts., Großbritannien). **Elektrische Ladungen von Kaolin.** (Trans. Far. Soc. **55**, 477–486, 1959.)

Zwei Methoden für die Messung der negativen Ladung von Kaolin unter Benutzung von Cetyltrimethylammoniumbromid haben gezeigt, daß Kaolin permanente isomorphe Austauschladungsträger besitzt. Die Anwesenheit positiver Ladungen an den Kanten in saurem Medium wurde bestätigt. Es wird angenommen, daß das Freiwerden von Al aus sauer gewaschenen Tonen eine Folge der Entstehung dieser positiven Ladungen an den Kanten ist, da die Kristalle beim Auswaschen des Elektrolyten infolge des Anstiegs der Potentialdifferenz zwischen dem planaren Teil der Oberfläche und den Kanten unstabil werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Douglas, H. W. u. *J. Burden* (Dept. of Inorg. and Phys. Chem., Univ., Liverpool, Großbritannien). **Die Oberflächenladung und Sedimentation von Thoriumoxydsuspensionen. 1. Das elektrophoretische Verhalten von Thoriumoxydpartikeln in wäßrigen Lösungen von Säuren, Alkalien und verschiedenen Salzen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 350–355, 1959.)

Mit Hilfe einer Mikromethode wurde das elektrophoretische Verhalten von Thoriumoxydpartikeln in Lösungen von HNO_3, H_2SO_4, $(COOH)_2$, NaOH, Na_2CO_3, NaF, $Th(NO_3)_4$ und UO_2SO_4 über den Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-1} m bestimmt. Die Resultate, dargestellt in Diagrammen von Zetapotential gegen log (Molarität) und Ladungsdichte gegen log (Molarität) sind konsistent mit einer entsprechend der Reihe Th^{4+}, $UO_2^{2+} \approx SO_4^{2-}$, $H^+ \approx OH^-$, F^-, Na^+, NO_3^- abnehmenden Ionenadsorption. Die effektiven Adsorptionsstellen sind wahrscheinlich dieselben für alle Ionen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Macero, D. J. u. *C. L. Rulfs* (Dept. of Chem., Univ. of Michigan, Ann. Arbor, Mich., USA). **Diffusionseichmessungen nach Cottrell.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2942–1944, 1959.)

Es wird über relative *Cottrell*-Messungen des Diffusionskoeffizienten von 8 Ionen in verschiedenen Elektrolyten berichtet. Der Wert des Diffusionskoeffizienten von Cd-Ionen in 0,1-mKCl wurde mit $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec angenommen und die *Cottrell*-Zelle durch eine Cd-Meßreihe vor jeder neuen Bestimmung geeicht. Durch diese Methode umging man die Notwendigkeit, in den Berechnungen eine physikalisch gemessene Elektrodenoberfläche einzusetzen. Der Unterschied zwischen der gemessenen und der effektiven Elektrodenoberfläche ergibt sich nach dieser Studie zu 13%, woraus sich ein Fehler von 28% zwischen dem absoluten und dem sekundären Diffusionskoeffizienten errechnet. Eine Anwendung der exakten Werte des Diffusionskoeffizienten wird sein, die experimentelle Prüfung der zahlreichen Modifikationen der *Ilkovic*-Gleichung vorzunehmen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Saxena, R. S. und *C. S. Bhatnagar* (Chem. Lab., Governm. Coll., Kota, Rajasthan). **Leitfähigkeitsuntersuchung am Niederschlag von Silberarseniten als p_H-Funktion.** (Naturwiss. **46**, 575, 1959.)

Bei Präzipitation einer $NaAsO_2$-Lösung durch $AgNO_3$ wechseln nach Leitfähigkeitsmessungen Bildung und Zusammensetzung der Arsenite entsprechend den p_H-Spiegeln, welche durch NaOH-Zusatz erhalten werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Spurný, J. (Lab. f. anorgan. Chem., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Flotierbarkeit des Graphits. 1. Flotierbarkeit mit normalen aliphatischen Alkoholen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 2898–2902, 1959.)

Die Flotierbarkeit von Graphit mit den normalen aliphatischen Alkoholen mit drei bis sechs C-Atomen wurde untersucht, und die Adsorptionsisothermen für n-Amylalkohol und n-Hexylalkohol wurden aufgenommen. Die Ergebnisse werden anhand der *Young*schen Gleichung diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Canić, V. D. (Inst. of Chem., Fac. of Med., Beograd, Jugoslawien). **Ionisation der Hydrazide der o-, m- und p-Aminobenzoesäure.** (Naturwiss. **46**, 575–576, 1959.)

Potentiometrisch werden bei 25° für die drei Substanzen je drei Ionisationskonstanten bestimmt und ein Schema der Gleichungen für stattfindende Ionisation aufgestellt. Die Basenstärke der Hydrazide nimmt ab in der Reihe $m > p > 0$, die der Methyl- und Äthylester der Pyridinmonocarboxylsäuren in der Reihe $\gamma > \beta > \alpha$. Nach Prüfung der Konstanten ist der Einfluß der Aminogruppe auf die basische Hydrazidgruppe bei den Substanzen kleiner als jener des Pyridinstickstoffs auf die Hydrazidgruppe der Hydrazide der Pyridinmonocarboxylsäuren. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Fiquet-Fayard, F. **Radiochemische Polymerisation des Methylmethacrylats in wäßriger Lösung.** (J. chim. phys. **56**, 692–698, 1959.)

Die Polymerisation des Methylmethacrylats unter dem Einfluß von γ-Strahlen verläuft in Wasser bis zu einer Konzentration von 0,123 Mol/l mit konstanter Geschwindigkeit bis zu 50% Umsatz. Auf dem Polymer werden weniger als 2 Gew.-% an Monomer adsorbiert, 10% des Monomers werden im Verlaufe der Reaktion in eine nichtidentifiizierte Verbindung umgewandelt, möglicherweise in ein Telomer. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Spencer, T. u. *J. M. Sturtevant* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Der Mechanismus Chymotrypsin-katalysierter Reaktionen. 3.** (J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1874–1882, 1959.)

Kinetische Untersuchungen der Chymotrypsin-katalysierten Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat, unter Anwendung schneller Reaktionsmethoden, werden mitgeteilt. Aus diesen Untersuchungen geht einmal hervor, daß das von *Balls* und *Wood* isolierte Acetylchymotrypsin ein echtes Zwischenprodukt der Reaktion ist, und zum andern, daß die acylierte Position eher eine Serin-Hydroxyl- als eine Histidin-Imidazolylgruppe ist. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des acylierten Enzyms wird durch eine an der katalytisch wirksamen Stelle sitzenden Gruppe mit einem scheinbaren p_H-Wert von 7,4 angezeigt. Mit Hilfe von Untersuchungen der Konkurrenzreaktionen zwischen p-Nitrophenylacetat und einem spezifischen Substrat, Acetyl-L-tyrosinäthylester, wird nachgewiesen, daß die Hydrolyse des letzteren wahrscheinlich nach dem gleichen 3-Stufenmechanismus abläuft wie die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat. Aus dieser Feststellung ist zu entnehmen, daß die Spezifität des Enzyms im letzten Stadium der Katalyse wichtiger sein kann als bei der anfänglichen Bildung eines *Michaelis-Menten*-Komplexes.

Eine neue Apparatur für schnelle „Stop-Strom-Reaktionen" wird kurz beschrieben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Awe, W., J. F. Schaller und *H. J. Kümmell* (Inst. f. angew. Pharmazie d. Techn. Hochschule Braunschweig). **Die Flavone von Thymus vulgaris.** (Naturwiss. **46**, 558, 1959.)

Die drei in *Schallers* Braunschweiger Dissertation (1957) bestätigten Flavone werden nach den R_f-Werten als Luteolin-7-β-glukosid, 7-diglukosido-luteolin und nach Spaltungsversuchen als das Aglukon Luteolin nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bachra, B. N., A. E. Sobel u. *J. W. Stanford* (Dept. of Biochem., The Jewish Hosp. of Brooklyn, N.Y., USA). **Verkalkung. 24. Mineralisierung von Kollagen und anderen Fasern.** (Arch. Biochem. Biophys. **84**, 90–95, 1959.)

Gereinigte säurelösliche Kollagene aus Schwanzknorpel und Haut mineralisieren gleich gut in vitro, wenn sie mit Chondroitinsulfat gefällt werden. Rohpräparate von Haut-Kollagen mineralisieren dagegen nur schwach im Vergleich zu solchen aus Schwanzsehnen-Kollagen. Ein fein geschnittenes Präparat von Rattenschwanzsehne zeigte in vitro deutliche Verkalkbarkeit, dagegen zeigte frische Haut nur einen schwachen Effekt. In einigen Versuchen konnte auch bei Fibrin und in geringem Ausmaße auch bei Seide Verkalkung in vitro erreicht werden. Rattenhaar und Filtrierpapier zeigten nicht diesen Effekt. Säurelösliches Achillessehnen-Kollagen vom Rind und rachitische Knochenscheiden, die mit 0,5-molarer Natriumcitratlösung bei $p_H = 7{,}3$ behandelt waren, verkalkten in vitro, jedoch wurde dieser Effekt durch Ansäuern oder Äthylendiamintetraessigsäure unterdrückt. Bei rachitischer Knorpel erfolgt die Verkalkung in vitro schneller und bei einem geringeren „Ca × P-Produkt" als im Falle des Kollagens.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Block, R. J., S. Keller u. *D. W. Miller* (Boyce Thompson Inst. for Plant Res., Inc., Yonkers, N. Y., USA). **Eine chemische Beziehung zwischen den aus Geflügelserum durch Zellulose-Ionenaustauscherchromatographie erhaltenen Proteinfraktionen. Beweis für eine Aminosäuren-„Anlage".** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 426–435, 1959.)

Die Proteine des Hühnerserums wurden durch Ionenaustauscherchromatographie auf Zellulose bei schrittweiser Steigerung der Chlorid-Ionenkonzentration getrennt. Die auf diesem Wege isolierten Proteinfraktionen wurden durch Papierelektrophorese charakterisiert, 11 Fraktionen außerdem noch durch Stickstoffbestimmung und Analyse auf 15 Aminosäuren. Bestimmte elektrophoretisch-homogene Proteine (β_1-Globuline) zeigten deutliche Unterschiede in der Aminosäurenzusammensetzung. Obwohl die Absolutmengen der individuellen Aminosäuren in den einzelnen Proteinfraktionen um 200 bis 400% differierten, ergab sich, daß bei 14 der 15 analysierten Aminosäuren die Verteilung unter den 11 Fraktionen nicht beliebig war, vielmehr traten sämtliche Aminosäuren bis auf Glutaminsäure in Kombination mit wenigstens einer anderen Aminosäure in sämtlichen 11 Fraktionen auf. Bei 6 Aminosäurenpaaren war das Molverhältnis innerhalb sämtlicher 11 Proteinfraktionen innerhalb 1% konstant, bei 26 Paaren lag die Fehlergrenze bei 5%. Das weitgehend konstante Molverhältnis der Aminosäuren deutet auf das Vorliegen einiger Peptidketten mit konstanter Zusammensetzung („Aminosäuren-Anlagen") in den Serumproteinen. Diese „Anlagen" lassen sich durch den Einschluß anderer Aminosäuren, Peptide, Lipide, Kohlenhydrate usw. modifizieren, wobei sich die vielen Proteine bilden, die aus dem Serum isoliert werden können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Falck, W. (Darmstadt). **Grenzflächenspannungen von Gallensäurelösungen.** (Naturwiss. **46**, 511 bis 512, 1959.)

Nach Messungen mit Schneckenfedertorsionswaage mit Spitzenlagerung und Vorschub mit mikroskopisch beobachteter Mikrometerspindel werden Grenzflächenspannnugen von Cholsäure gegen Paraffinöl, Hexan, Ölsäure und Valeriansäure, sowie die Oberflächenspannungen von Konzentrationen zwischen $m/10^6$ bis $m/10^2$ Chol-, Lithochol- und Desoxycholsäure mitgeteilt und Folgerungen über das Verhalten der Molekeln gezogen. Die Kurven der Oberflächenspannung *saurer* Gallensäurelösungen, die nicht gegeben werden, sind nach links verschoben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fayet, T. (Institut Mérieux, Marcy l'Étoile [Rhone] u. Lab. de Recherches Vétérinaires, Lyon, Frankreich). **Immuno-Elektrophorese des Glaskörpers.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 1189–1196, 1959.)

Bei der Immunoelektrophorese des Glaskörpers in Anwesenheit von Pferdeserum, das Anti-Menschennormalserum ist, werden 8 bis 9 der Proteinkomponenten des menschlichen Serums nachgewiesen, jedoch in anderen Mengenverhältnissen, als man sie im Serum findet. Glaskörper aus Menschenaugen, die post mortem gesammelt wurden, weisen mehr oder weniger zahlreiche verschiedene Bestandteile auf, auch differiert die Proteinzusammensetzung der einzelnen Glaskörper beträchtlich. Da durch Lyophilisierung Anzahl und Mengenverhältnisse dieser Komponenten unverändert bleiben, wird geschlossen, daß die Lyophilisierung weder die Menge noch die Natur der Glaskörperproteine verändert. *E. Ühlein* (Frankfurt a.M.)

Heremans, J. F. (Univ. Clin., St. Pierre, Dept. of Internal Med., Louvain, Belgien). **Immunochemische Untersuchungen über Protein-Pathologie. Der Begriff „Immunoglobulin".** (Clin. Chim. Acta **4**, 639–646, 1959.)

Für die durchgeführte Untersuchung wurden die drei Serumproteine γ-Globulin, β_{2A}-Globulin und β_2-Makroglobulin ausgewählt. Diese sind in chemischer, immunologischer und funktioneller Beziehung einander ziemlich ähnlich. Da es sich hierbei wahrscheinlich um Träger von Antikörper-Aktivität handelt, wird für sie die Bezeichnung „Immunoglobuline" vorgeschlagen. In den Fällen chronischer Infektionen, Kollagenkrankheiten und Cirrhose (ebenso bei Hepatitis) war eine starke Vermehrung dieser drei Immunoglobuline im Serum zu beobachten. Wahrscheinlich steht dies im Zusammenhang mit Antikörper-Synthese. Krankheiten im Zusammenhang mit Immun-Paralyse zeichnen sich durch den Abfall im Gehalt wenigstens von einem der drei Immunoglobuline aus. Bei solchen Krankheiten, bei denen unkontrollierte Wucherung solcher Zelltypen auftritt, die vom Retikulo-endothelialen System stammen, können sogenannte „Paraproteine" entstehen, die höchstwahrscheinlich Derivate von einem (manchmal auch zwei) dieser Immunoglobuline sind. Es scheint dabei die Regel zu gelten, daß in solchen Fällen die Produktion derjenigen Immunoglobuline zurückgeht, die an der Paraproteinämie nicht teilnehmen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Joseph, N. R., H. R. Catchpole, D. M. Laskin u. *M. B. Engel* (Univ. of Illinois, Coll. of Pharmacy, Med. and Dentistry, Chicago, Ill., USA). **Titrationskurven von kolloiden Oberflächen. 2. Bindegewebe.** (Arch. Biochem. Biophys. **84**, 224–242, 1959.)

Die kolloide Ladungsdichte bestimmter Bindegewebe wurde nach der Methode der verschobenen *Donnan*-Potentiale im p_H-Bereich von 7,4 bis 2,2 in vivo bestimmt, wobei sich Titrationskurven für die kolloiden Oberflächen ergaben. Auf diese Weise wurden Sehnen, Haut und Knorpel von Ratte und Kaninchen untersucht. H-Ionen und andere Kationen unter Einschluß von Lysin, Glucosamin und Protamin verschieben die Titrationskurven bei sämtlichen p_H-Werten durch Komplexbildung oder durch die Neutralisierung der negativ geladenen Gruppen. Für die einzelnen Reaktionen wurden die Gleichgewichtskonstanten und die Standardwerte der freien Energien bestimmt. Anionen, wie z. B. Pikrat, verschieben die Titrationskonstanten nach höheren p_H-Werten, wobei eine H-Ionenaufnahme an der Oberfläche erfolgt. Durch Komplexbildung wird die Verteilung der anorganischen Ionen in den Geweben stark beeinflußt. Die Unterschiede in der Form der Titrationskurven werden auf der Basis der inneren elektrostatischen Bindung und der Verteilung der elektrischen Ladung gedeutet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keutel, H. J., G. Hermann u. *W. Licht* (Urolog. Klin. d. Univ. d. Saarlandes, Homburg/Saar). **Immunoelektrophoretische Untersuchungen über den serumidentischen Anteil der Harnkolloide und ihre Bedeutung bei der Harnsteinbildung.** (Clin. Chim. Acta **4**, 665–672, 1959.)

Die Harnsteinbildung und die damit in Zusammenhang stehenden Probleme werden kurz diskutiert. Man fand, daß die Immunoelektrophorese eine zur Untersuchung der Harnkolloide geeignete Methode ist. Dabei zeigte es sich auch, daß eine bestimmte Fraktion der Harnkolloide aus Proteinen besteht, die mit den Serumproteinen hinsichtlich Wanderungsgeschwindigkeit und serologisch aktiven Gruppen identisch sind. Folgende Proteine wurden in normalen Harnkolloiden nachgewiesen: Albumin, eine x-Fraktion („sérumucoide acide"), ein α_1-Globulin, zwei α_2-Globuline, ein β_1-Globulin und γ-Globulin. α_1-Lipo-, α_2-Lipo-, α_2-Makro- und β_2-Makro-Globulin kommen im Harn nicht vor. Es ergab sich praktisch keine Differenz zwischen den Harnkolloiden gesunder Personen und Oxalatstein-Kranken; in beiden Fällen waren praktisch die gleichen serumidentischen Eiweißkomponenten nachzuweisen. Die Ergebnisse von Absättigungsversuchen und direkter Elektrophorese waren praktisch gleich. Werden in Harnkolloiden Proteinkomponenten nachgewiesen, die normalerweise dort nicht zu finden sind (wie z. B. Lipoglobuline und Makroglobuline), so ist darauf zu schließen, daß Serum oder Blut in die ableitenden Harnwege direkt eingetreten ist. Praktisch werden sämtliche Serumproteinkomponenten, die in den Harnkolloiden auftreten, ebenso in der Steinmatrix von Oxalatsteinen nachgewiesen. Sehr wahrscheinlich passiert der serumidentische Anteil der Harnkolloide die Glomerulus-Membran und gelangt so aus dem Serum in den Urin. Makroglobuline können dagegen diese Membran nicht passieren.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kinzel, H. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Über Gesetzmäßigkeiten und Anwendungsmöglichkeiten der Zellsaft-Vitalfärbung mit basischen Farbstoffen.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **72**, 253–261, 1959.)

Für die Speicherung *leerer* Zellsäfte auf Grund der Semipermeabilität des Plasmas und der C_H-Differenz des Zellsaftes gegen die Farblösung werden Vorgang und Bedingung einleitend erörtert; der Vorgang endet mit Gleichheit der Konzentrationen der Farbbase innen und außen. Wesentlich sind bei den Versuchen die Begriffe der absoluten und der relativen Färbeschwelle. In *vollen* Zellsäften erfolgt eine chemische Bindung des eintretenden Farbstoffes mit den Inhaltsbestandteilen der Vakuole (Gerbstoffe, Flavonglykoside) und gilt das Massenwirkungsgesetz. Diskutiert wird, wann in diesen Fällen eine absolute Färbeschwelle vorkommt, und behandelt werden Methoden zur Ermittlung des Anteils gebundenen und freien Farbstoffes. Die wissenschaftliche Bedeutung der Versuche mit vollen Zellsäften ist in der Anwendung auf *cytochemische* Reaktionen an *lebenden* Zellen zu sehen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kuhnke, E. und *G. Brilla* (Physiol. Inst. d. Univ. Bonn). **Die „Retraktion" des Fibringerinnsels ohne Thrombocyten.** (Naturwiss. **46**, 560, 1959.)

Nach *Kuhnkes* neuem Modellsystem (Pflügers Arch. ges. Physiol. **268**, 87, 1958) besteht die Retraktion in zunehmender Verklebung und Bündelung der Fibrinfibrillen und sollen Thrombocyten durch Bildung eines „Retractozym" die Adhäsionsneigung nur steigern. Diese Aufgabe scheinen nach den Versuchen zum Färben benutztes Janusgrün B oder Methyl- und Viktoriablau ebenfalls erfüllen zu können.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Light, A., R. O. Studer u. *V. du Vigneaud* (Dept. of Biochem., Cornell Univ., Medical Coll., New York, N.Y., USA). **Isolierung von Oxytocin und Arginin-Vasopressin über einen Proteinkomplex in präparativem Maßstab.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 84–87, 1959.)

Die beiden Hormone Oxytocin und Vasopressin lassen sich aus getrocknetem Hypophysenpulver (Rind) in guter Ausbeute isolieren, wenn man ihre Reinigung über die Bildung eines Proteinkomplexes vornimmt. Bei der Dialyse der Proteinfraktion gegen Wasser werden die freien Salze, Aminosäuren und freien Peptide entfernt, ohne daß ein merklicher Aktivitätsverlust eintritt. Die Dissoziation der beiden Hormone aus der Proteinfraktion wird durch Behandlung mit Trichloressigsäure erreicht, anschließend unterwirft man dann die proteinfreie Lösung der Ionenaustauscherchromatographie. Vasopressin wird auf diese Weise in einem besonders hohen Reinheitsgrad gewonnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Longenecker, J. B. u. *N. L. Hause* (Electrochem. Dept. E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA). **Beziehung zwischen Plasmaaminosäuren und der Zusammensetzung von mit der Nahrung aufgenommenem Protein.** (Arch. Biochem. Biophys. **84**, 46–59, 1959.)

Man fand, daß die Veränderungen im Gehalt an Plasmaaminosäuren bei ausgewachsenen Hunden nach Nahrungsaufnahme von der Aminosäurenzusammensetzung des aufgenommenen Proteins direkt abhängen. Dabei ist vorauszusetzen, daß die individuellen essentiellen Aminosäuren aus dem Blut durch die Körpergewebe mit Geschwindigkeiten entfernt werden, die dem Aminosäurenbedarf des Hundes proportional sind. Ein Verfahren zur Bestimmung des Plasma-Aminosäuren-Verhältnisses wird beschrieben. Hiermit ist es möglich, den Aminosäurenwert eines Nahrungsproteins für die Ernährung einer bestimmten Tierart zu ermitteln. Man fand, daß bei Hunden der Lysingehalt den Nährwert von Weizen-Kleber bestimmt, in Gelatine der Tryptophangehalt und in Casein der Argininggehalt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Maxfield, M. u. *W. Wolins* (Med. Dept., Brookhaven Natl. Lab., Upton, Long Island, N.Y., USA). **Eine durch saures Schiff-Reagens anfärbbare makromolekulare Komponente der menschlichen Galle.** (Clin. Chim. Acta **4**, 647,–651, 1959.)

Eine Methode zur Isolierung und Reinigung einer wasserlöslichen makromolekularen Komponente der menschlichen Galle durch Fällung aus Barbiturat-Puffer von $p_H = 8{,}6$ (Ionenstärke 0,1) wurde entwickelt. Reinheitsgrad und Homogenität der Komponente wurden durch Papierelektrophorese, Sedimentation in der Ultrazentrifuge und durch Elektronenmikroskopie geprüft. Bei dieser Komponente handelt es sich um ein Mucoprotein, das aus nahezu kugelförmigen Makromolekülen von 150 Å Durchmesser besteht, deren Sedimentationskonstante in Wasser zu 22,6 S extrapoliert werden konnte. Das Auftreten dieses Mucoproteins in der menschlichen Galle steht in Zusammenhang mit dem Auftreten von Cholecystitis und Gallenstein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McLaughlin, E. (Dept. of Chem. Eng., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Viskosität und Selbstdiffusion in Flüssigkeiten.** (Trans. Far. Soc. **55**, 28–38, 1959.)

Das Problem der Berechnung der Transportkoeffizienten einer Flüssigkeit aus kugelsymmetrischen Molekülen wurde mit einem Ansatz auf der Basis der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten behandelt. Bei dem vorgeschlagenen Modell ist die Existenz von „Löchern" eine notwendige Voraussetzung für den Transport von Masse bzw. die Übertragung von Impulsen. Die Theorie ermöglicht die Berechnung von Transportkoeffizienten aus einem experimentellen Parameter, dem Molvolumen der Flüssigkeit, vorausgesetzt, daß die Kraftkonstanten der molekularen Wechselwirkung bekannt sind, die aus den Transporteigenschaften der entsprechenden Gase hergeleitet werden können. Die berechneten Werte für die Viskositätskoeffizienten und die Koeffizienten der Selbstdiffusion für einige einfache kugelsymmetrische und pseudokugelsymmetrische Moleküle stimmen bis auf etwa 10% mit den experimentellen Werten überein. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Myrbäck, K. (Inst. of organ. Chem. and Biochem., Univ., Stockholm, Schweden). **Untersuchungen über Hefe-Invertase. 7. Inhibierung durch Silberionen und Aufhebung der Inhibierung durch Nukleinsäuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 17–27, 1959.)

Die Bestimmung der Aufhebung der Inhibierung von Hefe-Invertase durch Silberionen läßt sich erfolgreich zur Untersuchung der Bindung von Silberionen an andere Substanzen in äußerst verdünnten Lösungen anwenden. Aus derartigen Experimenten ergeben sich Schlußfolgerungen über die Natur der Bindung des Metallions an die zur Debatte stehenden Verbindungen, ferner auch über die Art der metallbindenden Gruppen des Enzyms. Ribonukleinsäure und Desoxyribonukleinsäure, jedoch nicht deren Abbauprodukte, wie z. B. Mononukleotide und bestimmte Oligonukleotide, binden Silberionen in starkem Maße bei den untersuchten sehr geringen Konzentrationen. Entspricht die Konzentration der Desoxyribonukleinsäure etwa 10^{-5} Mononukleotideinheiten, je Liter, die Gesamtkonzentration an Silber $5 \cdot 10^{-6}$ N, so wird ein Äquivalent an Silberionen im Durchschnitt von etwa 5 Mononukleotid-Resten gebunden. Die Bindung von Silberionen an die Invertase, somit also die Inhibierung der Enzymaktivität, kann nicht auf die Gegenwart einer Nukleinsäurekomponente im Enzymmolekül zurückgeführt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Neary, G. J. u. *H. J. Evans* (Med. Res. Council Atomic Energy Res. Establish. Radio-biol. Res. Unit., Harwell, Berks., Großbritannien). **Chromatidspaltung durch Bestrahlung und der Sauerstoffeinfluß.** (Nature **182**, 890–891, 1958.)

Wurzelspitzen von Vicia faba wurden zur Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf Struktur und Häufigkeit von durch γ-Strahlen ausgelösten Chromatidmutationen in luftfreiem und lufthalti-

gem Wasser verschieden starken γ-Strahlendosen aus einer ^{60}Co-Quelle ausgesetzt. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff während der Bestrahlung zwar die Häufigkeit der Mutationen zunimmt, dadurch jedoch nicht ihre Art der Abhängigkeit von der Strahlendosis verändert wird. Während dieses Ergebnis die Annahme stützt, daß Sauerstoff die Spaltung von Chromatiden als Primäreffekt der Strahlung und Vorstufe der Mutationen erhöht, ergaben sich jedoch wesentliche Hinweise für die Wahrscheinlichkeit eines Austauschmechanismus als Ursache der Mutationen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rinaldi, R. A. (Dept. of Zool., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Die Wirkung der UV-Bestrahlung auf die Hydratation der Amoeba proteus nach Bestimmungen der Funktion der kontraktilen Vakuole.** (Exper. Cell Res. **18**, 62–69, 1959.)

Nach Bestrahlen bei 2537 Å wächst die Förderung der kontraktilen Vakuole der Tiere entsprechend der Strahlendosis. Die Strahlung dürfte eine erhöhte Permeabilität und vielleicht überhaupt eine Veränderung der osmotischen Eigenschaften der Zelle hervorrufen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rixon, R. H., J. F. Whitefield u. *T. Youdale* (Biol. Branch, Atomic Energy of Canada, Ltd., Chalk River, Ont., Canada). **Verstärkte Überlebensrate bei mit Röntgenstrahlen bestrahlten und mit Nebenschilddrüsenextrakt behandelten Ratten.** (Nature **182**, 1374, 1958.)

Die Überlebensrate (Beobachtungszeitraum 60 Tage) von Ratten nach Einwirkung von Röntgenstrahlen (Ganzkörperbestrahlung) nahm zu, wenn den Versuchstieren mit Phenol konservierter Nebenschilddrüsen-Extrakt subcutan verabreicht wurde. Der Effekt war größer, wenn die Injektion vor der Bestrahlung erfolgte, doch war die Mortalität auch bei Verabreichung unmittelbar nach dem Strahleninsult noch wesentlich geringer als bei den Kontrolltieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rummeni, G. (Inst. f. allg. Bot. d. Univ. Jena). **Der katalytische Effekt von Redoxindikatoren bei der Messung physiologischer Redoxpotentiale in Gewebeaufschlämmungen der Kartoffelknolle.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **72**, 268–276, 1959.)

Einleitend wird die Einstellungsdrift von Halbelementen als Ausdruck oxydoreduktiver Umsetzungen in Gewebesuspensionen durch Inaktivierung entstandener Oxydationsprodukte und durch Atmungseinflüsse charakterisiert. Bei den Messungen mit Pt-Elektroden ist das Gewebe in dest. Wasser oder 10^{-5} mol. Lösungen von Redoxindikatoren aufgeschlämmt. Letztere können die Einstellungsdrift mit verschiedenen Normalpotentialen beschleunigen oder hemmen. Die Reihe ihrer Potentiale folgt einer Optimumfunktion mit Methylenblau als maximalem katalytischen Effekt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schriefers, H. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Bonn.) **Stoffwechsel von Prednison bei der Rattenleberperfusion.** (Naturwiss. **46**, 559–560, 1959.)

Von den 16 nach verschiedenen Methoden papierchromatographisch nachgewiesenen und teilweise isolierten Metaboliten konnten einige nach wiederholter Technik durch die Verteilungsmethode an Celitesäulen auch gereinigt werden. Die Entstehung von drei biologisch noch aktiven Metaboliten (Prednisolon, Hydrocortison, Cortison) konnte im Perfusat in der Rattenleber nachgewiesen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Strittmatter, P. (Dept. of Biol. Chem., Washington Univ., School of Med., St. Louis, Miss., USA). **Die reaktionsfähigen Sulfhydrylgruppen der Cytochrom-Reduktase aus Mikrosomen.** (J. Biol. Chem. **234**, 2661–2664, 1959.)

Titrationen von Cytochrom-Reduktase aus Mikrosomen mit p-Chloromercuribenzoat zeigten, daß das aktive Enzym drei reaktive Sulfhydrylgruppen enthält. Bei Denaturierung des Enzyms wird eine 4. Sulfhydrylgruppe in Freiheit gesetzt. Die drei Sulfhydrylgruppen des nativen Enzyms konnten untereinander hinsichtlich ihres unterschiedlichen Verhaltens gegenüber verschiedenen SH-Reagenzien unterschieden werden. Die Eigenschaften des N-Äthylmaleinimid-Derivates des Enzyms weisen darauf hin, daß nur eine einzige spezifische Sulfhydrylgruppe an den Nukleotid-Wechselwirkungen mit dem Enzym beteiligt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weinar, V. (Dept. of Ophthalmology, Coll. of Physicians a. Surgeons, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Aktivierung der Stromazellen der Hornhaut zur Aufnahme des Vitalfarbstoffes Neutralrot.** (Exper. Cell. Res. **18**, 1–14, 1959.)

Die normalen Stromazellen der Augenhornhaut nehmen Neutralrot nicht auf, wohl aber sehr stark die experimentell verletzten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wilkins, M. H. F. u. *G. Zubay* (Med. Res. Council Biophysics Res. Unit) u. *H. R. Wilson* (Wheatstone Lab., Univ. of London, King's Coll., Strand, W. C. 2, Großbritannien). **Röntgenographische Untersuchungen über die Molekelstruktur von Nukleohistonen und Chromosomen.** (J. Mol. Biol. **1**, 179–185, 1959.)

Nukleohistone bilden wahrscheinlich die Grundsubstanz der Chromosomen der höheren Organismen. Die bei der Beugung von Röntgenstrahlen erhaltenen Diagramme des gesamten Zellkerns und des daraus extrahierten Nukleohistons sind einander sehr ähnlich. Aus teilweise getrockneten Fasern des Nukleohistons lassen sich orientierte Diagramme gewinnen und – obwohl in vivo der Wassergehalt des Zellkerns wesentlich höher ist als in diesen Fasern – erscheint es möglich, daß die molekulare Organisation ziemlich die gleiche ist. Ein nicht auf Desoxyribonukleinsäure zurückgehender charakteristischer Abstand von 35 bis 37 Å längs der Faser bedeutet wahrscheinlich den Abstand zwischen labilen Histon-Brücken, die umeinander gewickelte Molekeln von Desoxyribonukleinsäure miteinander verknüpfen. Das Aggregat aus den verknäuelten Molekeln bildet eine verknäuelte Faser. Isolierte Zellkerne ergeben in 0,14-molarer NaCl-Lösung einen 38 Å-Reflex, den man mit dem aus den Fasern gewinnbaren Reflex von 35 bis 37 Å identifiziert. Beträgt die relative Feuchtigkeit 98%, so ist das charakteristische Beugungsdiagramm der Molekel von Desoxyribonukleinsäure im Diagramm für das Nukleohiston zu erkennen. Bei niedriger Feuchtigkeit verschwindet das Diagramm der Desoxyribonukleinsäure, und die Beugung ist dann in der Hauptsache auf das verdichtete Histon zurückzuführen. Ein dem Sphingomyelin ähnliches Lipid ist im Nukleohiston mit dem Histon assoziiert und erzeugt eine starke Beugung, die im Diagramm derjenigen des Nukleohistons überlagert ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Ramain, R., Y. Runavot u. *P. Schneebeli* (O.N.F.R.A., Chatillon-sous-Bagneux, Seine, Frankreich). **Untersuchung von Oberflächenschichten des trimeren Phenylphosphonitrils an der Grenzfläche Luft/Wasser.** (J. chim. phys. **56**, 659–664, 1959.)

Bei der Untersuchung von Oberflächenschichten des trimeren Phenylphosphonitrils ließ sich zeigen, daß die Anwesenheit einer hydrophilen Gruppe nicht unbedingt notwendig ist, um an der Grenzfläche Luft/Wasser eine monomolekulare Schicht zu erzeugen. Aus dem trimeren Phenylphosphonitril gewinnt man einen gasförmigen Oberflächenfilm, der stärker kompressibel ist als ideale Gase. Mittels dieses Films läßt sich das Molekulargewicht der Substanz bestimmen. Wird der Film komprimiert, so erhält man zunächst einen monomolekularen Film, dann einen multimolekularen Film, dessen Bildung irreversibel ist und dessen Struktur von den experimentellen Bedingungen abhängt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Ellison, A. H. u. *W. A. Zisman* (Chem. Div. U.S. Naval Res. Lab., Washington 25, D.C., USA). **Adsorption von löslichen Fluorkohlenstoff-Derivaten an der Grenzschicht organ. Lösungsmittel-Luft.** (J. Physic. Chem. **63**, 1121–1127, 1959.)

Es werden die grundsätzlichen Voraussetzungen für die Adsorption einer polaren, gelösten Substanz in einer unassoziierten organischen Flüssigkeit diskutiert. Am Beispiel der Fluorkohlenstoff-Verbindungen, die in Kohlenwasserstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen gelöst werden, konnten die Effekte bei Variation des Molekulargewichtes und der Struktur der oleophoben bzw. oleophilen Molekülkomponenten, sowie des Fluor-Wasserstoffverhältnisses im Molekül untersucht werden. Daten werden angegeben. Durch Messung der Oberflächenspannung nach 4 Methoden wird eine Anreicherung verschiedener Verbindungen an der Oberfläche festgestellt. Unsicher ist allerdings die Dicke der adsorbierten Schicht, obwohl es sich um einen monomolekularen Film zu handeln scheint. Es wird gezeigt, daß die Oberflächenaktivität exponentiell mit dem Unterschied zwischen der Oberflächenspannung der Lösung und der des reinen Lösungsmittels zunimmt. Wegen des Problems der Löslichkeit scheint es unmöglich zu sein, einen oberflächenaktiven aufgelösten Stoff zu finden, der mit gutem Erfolg bei *vielen* organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden kann.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Emmett, P. H. (Chem. Dept. of the John Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **Adsorption und Katalyse.** (J. Physic. Chem. **63**, 449–456, 1959.)

Der Gegensatz zwischen physikalischer Adsorption und chemischer Adsorption bei der Katalyse wird erläutert. Während die physikalische Adsorption nicht spezifisch ist und zwischen allen Gasen und allen festen Stoffen stattfindet, ist die chemische oder aktivierte Adsorption spezifischer Natur und findet nur unter den Bedingungen statt, unter denen das gasförmige Adsorbat chemisch mit der Oberfläche des Adsorptionsmittels reagiert. In der Katalyse spielen beide Möglichkeiten der Adsorption eine Rolle. Während bei der rein physikalischen Adsorption die Katalysatoroberfläche und deren Porengröße wichtig sind, unterscheidet man bei der Betrachtung der chemischen Adsorption zwischen katalytisch aktiven Komponenten in der Oberfläche und sogenannten „Promoter"-Anteilen, die durch radiochemische Methoden heute leicht unterschieden werden können. Durch Infrarot-, magnetische und Leitfähigkeitsmessungen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Ionen, Radikalen, Atomen und Molekülen in der flüssigen oder gasförmigen Phase einerseits und der festen Phase andererseits feststellen. Hydrierungen an Nickelkupfer und Raneynickel werden besprochen und die Katalysatoren in Gruppen (Metalle, Halbleiter, Nichtleiter) eingeteilt. Durch Kernresonanzen, Röntgenstrahlen und Elektronenmikroskop werden weitere Aufschlüsse erwartet.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Haissinsky, M. u. *S. Siejka* (Lab. *Curie*, Paris, Frankreich). **Einfluß von Gamma-Strahlen auf die Adsorption von Ionen in wäßriger Lösung.** (J. chim. phys. **56**, 702–703, 1959.)

Die Adsorption verschiedener radioaktiver Kationen und Anionen auf den Oberflächen von Platin, rostfreiem Stahl und Polyvinylchlorid nach Vorbestrahlung mit γ-Strahlen aus einer Radio-Kobalt-Quelle von 700 Curie wurde untersucht. Die experimentellen Beobachtungen lassen vermuten, daß im Falle der Metalloberflächen das Auftreten eines mehr oder minder große Bezirke der Oberfläche bedeckenden Oxydhäutchens eine wesentliche Rolle für die Fixierung der Ionen spielt. Durch die Bestrahlung wurden wahrscheinlich dessen Ausdehnung, Festigkeit und Halbleitereigenschaften verändert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hansen, R. S. u. *T. C. Wallace* (Institute for Atomic Research and Dept. of Chem., Iowa State College, Ames, Ia., USA). **Die Kinetik der Adsorption organischer Säuren an der Wasser/Luft-Grenzschicht.** (J. Physic. Chem. **63**, 1085–1091, 1959.)

Die „vibrating-jet"-Methode und ihre in diesem Fall modifizierte Theorie wird angewandt für die Bestimmung der Abhängigkeit von Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen aliphatischer Säuren mit 5–10 Kohlenstoffatomen von Konzentration und Zeit. Ergebnisse sind unabhängig von Ausflußöffnung und Durchflußmenge. Sie stimmen extrapoliert mit den Ergebnissen überein, die durch die konventionelle Bestimmung der Oberflächenspannung von *Addison* und *Dervichian* erhalten wurden. Eine empirische Gleichung wird entwickelt, die sowohl den neuen Erkenntnissen als auch den früheren Daten entspricht. Kein Adsorptionsmechanismus konnte bisher mit gleichen Ergebnissen abgeleitet werden. Die in den Systemen beobachteten Erniedrigungen der Oberflächenspannung waren im Verlauf zu langsam, um einem Diffusionsmechanismus anzugehören, dagegen könnten sie einem kinetischen Mechanismus 2. Ordnung mit einem dimeren Übergangszustand im Oberflächenfilm entsprechen.

Für dieses Modell werden Gleichungen entwickelt, die mit experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (Dept. of Chem., Univ. of Oregon, Eugene, Ore., USA). **Beziehungen zwischen verschiedenen Definitionen der physikalischen Adsorption.** (J. Physic. Chem. **63**, 456–460, 1959.)

Die konventionelle zweidimensionale Definition (Virialexpansion, zweidimensionale Kondensation und kritische Eigenschaften), eine mechanische Definition mit gebundenen Molekülen und die korrekte Definition von *Gibbs*, die sich auf den Oberflächenüberschuß bezieht, werden im Bereich des *Henry*-Gesetzes miteinander verglichen. Die Unterschiede sind beträchtlich. Bringt man die *Gibbs*-Definition in die Form einer exakten „zweidimensionalen Virialexpansion und vergleicht mit der angenäherten Definition gemäß der konventionellen zweidimensionalen Form, so sieht man, daß die Theorie von *Gibbs* nicht zu einem Gesetz von korrespondierenden Zuständen oder gar zu einem paarweise additiven intermolekularen Potential führt, wie gewöhnlich angenommen wird. Diese Untersuchungen wurden mehr mit klassischen als mit quantenmechanischen Methoden ausgeführt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kraus, K. A., D. C. Michelson u. *F. Nelson* (Oak Ridge National Lab. Chem. Div., Oak Ridge, Tenn. USA). **Die Adsorption von negativ geladenen Komplexen an Kationenaustauschern.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3204–3207, 1959.)

Die starke Adsorption von einigen negativ geladenen Komplexen an Kationenaustauscherharzen wird erläutert. Die Adsorption, welche bei niederer Ionenstärke zu vernachlässigen ist, nimmt schnell mit der Ionenstärke zu und ist bei Salzen viel größer als bei deren saurer Lösung. Sie hängt stark vom Typ des Metallkomplexes ab. Mit konzentrierten salzsauren Lösungen wurden Verteilungskoeffizienten größer als 10^5 für Spuren von anionischen Komplexen ($MeCl_4^-$ von Fe^{3+}, Ga^{3+} und Au^{3+}) gefunden. Unter diesen Bedingungen ist die Adsorptionsfähigkeit der anionischen Komplexe des Sb^{5+} und des Tl^{3+} beträchtlich kleiner und die der Komplexe des Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+} und Sn^{4+} im wesentlichen zu vernachlässigen. Die Anwendung dieser Gesetze wird bei der Trennung Ga^{3+} von Zn^{2+} in der Radiochemie (^{67}Ga-Tracer in Zn-targets) durch Ionenaustausch gezeigt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Krishnamurti, K. und *W. F. Mirza* (Coll. of Science, Bagdad, Irak). **Beziehung zwischen Löslichkeit und Adsorptionsvermögen von Substanzen** (Naturwiss. **46**, 531, 1959.)

Zu der empirischen Erfahrung starker Adsorbierbarkeit bei erschwerter Löslichkeit in Wasser (und umgekehrt) wird eine quantitative Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Löslichkeit S und der Menge adsorbierten Salzes σ aufgefunden zu $-\log S = k' \log \sigma + a$. Weitere Gleichungen beschreiben die Menge der Adsorbate, die Adsorptionsenergie und das Löslichkeitsprodukt. Zu dem aufgestellten Begriff der Ordnung des Adsorptionsvermögens der Kat- und Anionen werden für Bariumsulfat die Reihen: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$ und $J^- > Br^- > Cl^-$ mitgeteilt (s. auch die Literatur in des Ref. „Wissenschaftl. Forschungsbericht", Bd. **21**, 27f., 1929, Verlag Th. Steinkopff).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

McKee, D. W. (Dept. of Chem., Queen Mary Coll., Univ., London, Großbritannien). **Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Silikagel.** (J. Physic. Chem. **63**, 1256–1259, 1959.)

Die Adsorptionsisothermen einer Anzahl von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen an einem standardisierten Silikagel wurden bei 25° C untersucht. Die Messungen wurden außerdem mit Nitromethan, Nitroäthan und Tetrachlorkohlenstoff aus Vergleichsgründen ausgeführt. Alle untersuchten flüssigen Adsorbate ergaben Kurven mit gut ausgebildeten reproduzierbaren Werten, deren Größe sich nicht sichtbar mit der adsorbierten Filmschichtdicke zu verändern schien. Der Beginn der Hysteresekurve verschiebt sich mit zunehmender Dichte zu niederen relativen Drucken. Die Volumen der adsorbierten Flüssigkeiten bis zur Sättigung gehorchen dem *Gurvitsch*-Gesetz und entsprechen der Auffüllung eines konstanten Porenvolumens. In Übereinstimmung mit der „Theorie der offenen Poren" deuten die Ergebnisse an, daß zunächst eine unimolekulare Schicht adsorbierter Moleküle auf der Oberfläche gebildet wird. Diesem Prozeß folgt dann erst die Kapillarkondensation in den kleinen Gelporen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Parravano, G., H. G. Friedrick u. *M. Boudart* (Dept. of Chem. Engg., Univ. of Notre Dame, Notre Dame, Ind., USA). **Der langsame Schritt in der Chemisorption. Die Rolle des festen Adsorbens II.** (J. Physic. Chem. **63**, 1144–1149, 1959.)

Die Adsorption von Wasserstoff und Deuterium bei den verschiedensten Zinkoxydproben ist über einen großen Temperaturbereich von 75–300° hin konstant. Es wird daraus geschlossen, daß der aktivierte Komplex die adsorbierte Form nicht einschließt. Der langsame Schritt in diesem Chemisorptionsprozeß ist verknüpft mit dem thermischen Entstehen aktiver Zentren. Nach der klassischen Theorie sollte bei einem gegebenen Druck Wasserstoff schneller adsorbiert werden als Deuterium. Nimmt man aber an, daß nach einem Diffusionsmechanismus Wasserstoff und Deuterium atomar vorliegen, so läßt sich ableiten, daß bei einer bestimmten Temperatur durch Kompensation von Chemisorption und Diffusion die Adsorption von Wasserstoff und Deuterium gleich werden. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur unterscheiden sie sich. Es muß angenommen werden, daß ein langsamer Schritt, der Wasserstoff als Molekül oder als Bruchstück nicht berücksichtigt, aktive Stellen schafft, an denen die Adsorption vor sich geht. Auf die Bedeutung der Annahme einer dynamischen Oberfläche wird hingewiesen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Pierce, C. (Dept. of Chem., Univ. of California, Riverside, Cal., USA). **Einflüsse der Zwischenraumkondensation auf Adsorptionswärmen und Isothermen bei staubförmigen Proben.** (J. Physic. Chem. **63**, 1076–1079, 1959.)

Eine neuere Beobachtung, daß durch eine umfangreiche Kapillarkondensation in Lücken zwischen den einzelnen Partikeln pulvriger Proben bei hohen Drucken Wasserdampf adsorbiert wird, konnte bei Graphitproben in Benzol durch Messungen zusätzlicher Wärmeeffekte bestätigt werden. Adsorptionswärmen, die experimentell bestimmt wurden, zeigen, daß zwischen den obersten Schichten praktisch alle Wärme aus der Zerstörung der Filmoberfläche stammt, wenn sich die Zwischenräume ausfüllen. Der Anteil der Kapillarkondensation wurde durch die bei der Adsorption von Stickstoff entstehenden Isothermen für Pulver gemessen durch Vergleich mit einer idealen Isotherme, deren exakte Form und Anwendungsbereich angegeben wird. Versuchsreihen bei vielen Staubproben zeigen in ihren Isothermen, daß die Zwi-

schenraumkondensation normalerweise stattfindet. Ihr Ausmaß hängt von Größe und Form der Partikel und ihrer Packungsdichte ab.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Pouchlý, J. (Inst. f. physik. Chem., T. H. f. Chemie, Praha, ČSR). **Kinetik der Adsorption aus Lösungen. 2. Einfluß der Polydispersität des Adsorbenten.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Commun. **24**, 3007–3018, 1959.)

Differentialgleichungen für den Verlauf der Adsorption werden unter Verwendung der *Laplace-Carson*schen Transformation gelöst. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Adsorption durch innere Diffusion im Adsorbens beherrscht wird, dessen einzelne Teilchen hinsichtlich Größe und der kinetisch wichtigen physikalischen Eigenschaften verschieden sind. Es wird die Lösung für die statische Anordnung und eine endliche Zahl von Fraktionen gegeben; sie gilt für die drei einfachsten geometrischen Formen der Teilchen. Bei geeigneter Auswahl des Mittelwertes der Dimensionen und der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen stimmt der Verlauf der ersten Phase des Vorgangs ziemlich gut mit demjenigen im monodispersen System überein, dessen Konstanten den Mittelwerten derjenigen des betrachteten Systems gleich sind. Im Vergleich zum monodispersen System erfolgt in der zweiten Phase eine deutliche Verlangsamung, die durch das vorzeitige Fällen der zugänglicheren Fraktionen verursacht ist. Es wird eine Näherungsmethode vorgeschlagen, die zur Berechnung der zweiten Phase des Vorganges an Stelle der komplizierten exakten Gleichungen herangezogen werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reeds, J. N. u. *K. Kammermeyer* (State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Adsorption von Gasmischungen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 707–709, 1959.)

Untersuchungen zur Trennung von Gasmischungen mit Hilfe mikroporöser Substanzen zeigten, daß die selektive Adsorption von Gasbestandteilen einen deutlichen Einfluß auf die Trennung hat. Mit dem System Benzol-Methanol wurden an porösem Vycor-Glas als Adsorbens Adsorptionsversuche durchgeführt, aus denen hervorgeht, daß eine selektive Adsorption stattfindet und daß ein azeotropes Adsorptionsgemisch existiert. Die azeotrope Zusammensetzung hängt in Analogie zu Gas-Flüssigkeits-Azeotropen von Temperatur und Druck ab.

Das Auftreten von Adsorptionsisotropen, das bisher noch nicht beschrieben wurde, ist für alle Trennungsprozesse, die auf Grund von Adsorptionsvorgängen vorgenommen werden, von Bedeutung.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wolff, W. F. u. *P. Hill* (Res. Dept., Standard Oil Company, Indiana, Whiting, Ind., USA). **Adsorption von Inertgasen an modifizierten Aktivkohlen.** (J. physic. Chem. **1161–1164**, 1959.)

Die Adsorption von Stickstoff und Argon an Aktivkohlen wurde studiert. Durch eine einfache Desorptionstechnik wurde festgestellt, daß Aktivkohle, der Lithium oder verschiedene andere anorganische Verbindungen eingelagert wurden, die üblichen Effekte zeigt. Die Menge des adsorbierten Gases hängt bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck linear von der eingelagerten Substanzmenge ab. Natrium und Kalium verursachen dagegen die Entstehung eines unerwarteten Maximums in der Adsorptionskapazität. Dieses Verhalten scheint mit der Entstehung neuer Poren verknüpft zu sein und mehr mit der äußeren Struktur als mit der Elektronenverteilung zusammenzuhängen. Allerdings ist die beobachtete Selektivität der „Kalium-Aktivkohle" für Stickstoff im Argon-Stickstoff-Gemisch sowohl strukturell als auch elektronisch zu interpretieren.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Breiter, M. u. *P. Delahay* (Baton Rouge, Coates Chemical Lab., Louisiana State Univ., La., USA). **Ermittlung der Adsorption von neutralen Substanzen durch Elektrokapillar-Kurven und Doppelschichtkapazitäten.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2938–2941, 1959.)

Drei Methoden für die Erklärung der Adsorption neutraler Substanzen an Elektroden werden miteinander verglichen.

1. Die Bestimmung des Oberflächenüberschusses aus Elektrokapillar-Kurven für verschiedene Konzentrationen der adsorbierten Substanz. 2. Die Bestimmung der Oberflächenbedeckung aus der Ladung der Elektroden und 3. Die Bestimmung der Oberflächenbedeckung aus differentiellen Kapazitäten.

Ergebnisse für die Adsorption von *n*-Amylalkohol an Hg in 1-m. Natriumperchlorat und in 0,001-m. Perchlorsäure werden verglichen. Die Grenzflächenspannungen werden nach der Tropfzeitmethode und die differentiellen Kapazitäten mit der tropfenden Hg-Elektrode bestimmt. Ergebnisse der beiden ersten Methoden stimmen gut überein, während die dritte nur zur Abschätzung der Beladung nützlich ist. Am korrektesten scheint das zweite Modell zu sein.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Duclaux, J. u. *C. Cohn* (Inst. de Biologie phys.-chim., Paris, Frankreich). **Konstitution der anorganischen Hydrosole. II. Flockung und die Schulze-Hardysche Regel.** (J. Chim. phys. **56**, 671 bis 676, 1959.)

Entsprechend der *Schulze-Hardy*schen Regel hängt die flockende Wirkung eines Elektrolyten gegenüber einem Kolloid von der Wertigkeit seiner Ionen ab, und somit beruht diese Regel notwendigerweise auf dem Begriff des Flockungsschwellenwertes. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle hierfür keine übereinstimmenden Werte zu erhalten sind. Es sei deshalb erforderlich, die *Schulze-Hardy*sche Regel fallenzulassen. Jene Fakten, die sie unkorrekt ausdrückt, lassen sich auf andere Weise interpretieren. Ein anorganisches Kolloid, dessen kompensierenden Ionen mehrwertig sind, kann keinen merklichen osmotischen Druck besitzen. Sämtliche Fälle müssen jedoch individuell geprüft werden, da jedes Kolloid seine eigenen Reaktionen zeigt. Jedenfalls erscheint es unmöglich, die Flockung zu verstehen, wenn man nicht die chemischen Reaktionen untersucht, die sie begleiten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Ranný, M. (Entw.-Lab. f. synthet. Waschm., Rakona, Rakovnik, ČSR). **Elektrokinetisches Verhalten von synthetischen Waschmitteln im Bereich kritischer Konzentration.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3090–3098, 1959.)

Die Möglichkeit wurde geprüft, die kritische Konzentration anionenaktiver Assoziationskolloide auf Grund des Verlaufs derjenigen Kurven zu ermitteln, die die Abhängigkeit der elektrokinetischen Größe G ($G = \zeta\, \varepsilon/4\, \pi\, \eta$; ζ = elektrokinetisches Potential, ε = Dielektrizitätskonstante, η = Viskosität des diffusen Anteils der *Stern*schen Doppelschicht) von der Konzentration ausdrückt. Die aus den Kurven der Abhängigkeit von G vom Logarithmus der Konzentration durch graphische Interpolation ermittelten Werte für die kritischen Konzentrationen wurden mit solchen, die auf anderem Wege gefunden wurden, verglichen. Die erreichbare Genauigkeit entspricht derjenigen für elektroosmotische Messungen und Fluoreszenztitration. In Lösungen mit sehr niedrigem p_H-Wert und hoher Ionenstärke kann die kritische Konzentration jedoch nicht nach diesem Verfahren bestimmt werden, weil dann die elektroosmotischen Erscheinungen stark unterdrückt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk).

Ando, T., S.-I. Ishii u. *M. Sato* (Dept. of Biophys. and Biochem., Fac. of Sci., Univ., Tokyo, Japan). **Untersuchungen über Protamine. 6. Aminosäurenzusammensetzung von Clupein und Salmin.** (J. Biochem. Japan **46**, 933–940, 1959.)

Durch Ionenaustauscherchromatographie wurden an einigen Präparaten von Clupein und Salmin quantitative Aminosäurenanalysen durchgeführt. Dabei wurden folgende Aminosäuren identifiziert und bestimmt: Glycin, Alanin, Valin, Isoleucin, Serin, Threonin, Prolin und Arginin in Clupein, Glycin, Alanin, Valin, Isoleucin, Serin, Prolin und Arginin in Salmin. Bei einigen Clupeinpräparaten traten Unterschiede im Gehalt an Glycin, Isoleucin und Valin auf, in Abhängigkeit von Zeit und Herkunftsort des Fischmaterials.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Burge, R. E. u. *R. D. Hynes* (Wheatstone Phys. Lab. and Med. Res. Council, Biophys. Res. Unit., Univ. of London, King's Coll., Strand, W. C. 2, Großbritannien). **Die Wärmedenaturierung von Kollagen in Lösung und die dabei sich ergebenden Folgerungen für die Struktur.** (J. Mol. Biol. **1**, 155 bis 164, 1959.)

Durch viskosimetrische und polarimetrische Untersuchungen wurde die thermische Denaturierung von 5 gereinigten Wirbeltier-Kollagenen in Lösung untersucht. Bei den angewandten Untersuchungsbedingungen ergab sich p_H-Unabhängigkeit für die Viskositätszahl und die Meßwerte der spezifischen optischen Drehung von undenaturiertem Kollagen in Lösung. Die Temperaturabhängigkeit des Denaturierungsprozesses wurde für die 5 Kollagene als Funktion des p_H-Wertes verfolgt, die dabei auftretenden Werte für die Aktivierungsenergie und die Entropieänderungen wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl berechnet. Für sämtliche Kollagenpräparate wurden beträchtliche, aber in den einzelnen Fällen einander ziemlich ähnliche Veränderungen der Denaturierungstemperatur beobachtet; bei drei Präparaten wurde diese Variation eingehend untersucht. Die bei der Denaturierung eines bestimmten Kollagens auftretende Aktivierungsenergie erwies sich als p_H-unabhängig, während die bei der Denaturierung beobachtbare Entropieänderung sich als Funktion der Verteilung der elektrischen Ladungen längs des Kollagenmoleküls ergab. Die Werte für die Denaturierungstemperatur wurden für die einzelnen Kollagenpräparate bei gegebenem p_H-Wert mit ihrem Gehalt an Hydroxyprolin, Prolin und der Gesamtzahl der Pyrrolidinreste in Beziehung gesetzt. Es zeigte sich, daß ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen der Denaturierungstemperatur und dem Gesamtgehalt an Pyrrolidin vorliegt, ferner daß die Veränderung der thermischen Stabilität von Kollagen- zu Kollagenpräparat sich vollständig aus stereochemischen Bedingungen erklären läßt. Die Ergebnisse gestatten keine direkte Entscheidung zwischen den beiden Strukturen des Kollagen I und des Kollagen II.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chmelař, V. u. *J. Nosek* (Inst. f. med. Chem., Med. Fak., Hradec Králové, ČSR). **Einfluß der Äthylendiamintetraessigsäure auf die Höhe und die Gestalt der polarographischen Stufen von Eiweißstoffen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3084–3089, 1959.)

Der Einfluß einer fortschreitenden Zugabe von Äthylendiamintetraessigsäure auf Höhe und Form der Eiweißdoppelstufe in einer Testlösung mit Gehalt an zweiwertigen und dreiwertigen Kobaltionen wurde untersucht. Wird Äthylendiamintetraessigsäure einer Eiweißlösung in ammoniakalischer Kobalt(II)-Salzlösung zugesetzt, so sinkt die Eiweißstufe allmählich ab. Im Äquivalenzpunkt bleibt eine niedrige polarographische Stufe des Eiweißstoffes erhalten, selbst bei Überschuß an Äthylendiamintetraessigsäure. In Testlösung mit Kobalt(III)-Ionen bleibt die katalytische Eiweißstufe auch nach Zusatz der Äthylendiamintetraessigsäure unverändert. Mittels der Eiweißdoppelstufe läßt sich in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure der Verlauf der Oxydation des zweiwertigen zum dreiwertigen Kobalt verfolgen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davie, E. W., C. R. Newman u. *P. E. Wilcox* (Dept. of Biochem., Western Reserve Univ., Cleveland, O. u. Dept. of Biochemistry, Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Wirkung von Carboxypeptidase auf β-Lactoglobulin.** (J. Biol. Chem. **234**, 2635–2640, 1959.)

Die Kinetik des Freisetzens von Isoleucin und Histidin aus β-Lactoglobulin durch Carboxypeptidase wurde untersucht. Bei $p_H = 7{,}6$ und ebenso bei $p_H = 9{,}2$ werden zwei Äquivalente von Carboxyl-terminalem Isoleucin je Mol des Substrats in Freiheit gesetzt. Während bei dem niedrigeren p_H-Wert das Freiwerden des ersten Äquivalents nach einer Reaktion 0. Ordnung verläuft, werden bei dem höheren p_H-Wert beide Äquivalente nach einer Reaktion 1. Ordnung gebildet. Das Enzym spaltet ebenfalls Histidin aus dem Protein ab, jedoch mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit. Bei hohen Enzymkonzentrationen werden auch die Histidinreste stufenweise bei den p_H-Werten 7,6

und 9,2 abgespalten. Die kinetischen Daten sprechen dafür, daß die Histidinreste dem terminalen Isoleucin benachbart liegen. Die für die Abspaltung von Isoleucin gemessenen Änderungen der thermodynamischen Reaktionskonstanten bei $p_H = 7{,}6$ sind ähnlich denjenigen, die bei der Hydrolyse von synthetischen Peptidsubstraten auftreten. Im Gegensatz zur Hydrolyse der synthetischen Peptide wird der enzymatische Angriff auf das Protein bei zunehmender Ionenstärke fortschreitend inhibiert. Es gelang, die Derivate des Proteins in kristalliner Form zu gewinnen, bei denen die zwei Carboxyl-terminalen Isoleucinreste fehlten. Auch das Derivat ohne die zwei Isoleucin- und zwei Histidinreste konnte kristallin erhalten werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hall, B. D. u. *P. Doty* (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Gewinnung und physikalische Eigenschaften von Ribonukleinsäure aus Mikrosomen.** (J. Mol. Biol. **1**, 111–126, 1959.)

Man fand, daß die durch Phenolextraktion aus Lösungen von nahezu homogenen, aus Kälberleber isolierten Mikrosomenteilchen gewonnene Ribonukleinsäure (RNS) aus 2 nahezu homogenen Komponenten besteht, deren Sedimentationskonstanten 28 und 18 S betragen. Diese beiden Komponenten traten in einem gegenseitigen Verhältnis von etwa 1:0,6 auf; man konnte ihnen Molekulargewichte von etwa 1300000 bzw. 600000 zuordnen. Jeweils ein Molekül dieser beiden Komponenten dürfte dem Ribonukleinsäuregehalt eines einzigen Mikrosomenteilchens entsprechen, für welches ein Molekulargewicht von etwa 3700000 gefunden wurde. Offensichtlich sind die beiden RNS-Komponenten aus Untereinheiten von Molekulargewichten von etwa 120000 aufgebaut. Durch Erhitzen auf 85° läßt sich eine Dissoziation dieser RNS-Komponenten in die Untereinheiten erreichen. In diesem Falle zeigt dann die RNS eine Sedimentationskonstante von etwa 8,2 S. Hierbei tritt nur eine einzige relativ homogene Fraktion in den Sedimentationsdiagrammen auf. Wird während der Erhitzungsperiode die optische Dichte bei 285 mμ verfolgt, so ist zeitweilig ein Anstieg um 27% zu beobachten, doch geht die optische Dichte schließlich wieder auf ihren Ausgangswert zurück. Auf Grund der bekannten Ergebnisse über das Verhalten von optischer Absorption und Rotation bei Polynukleotid-Helices wird dieses Verhalten dadurch erklärt, daß etwa 40% der Nukleotide bei Raumtemperatur durch H-Brücken vereinigt sind, die bei höherer Temperatur gelöst werden. Beim Abkühlen wird dann eine äquivalente Anzahl von H-Brücken neu aufgebaut.

Auch die Art der Reaktion mit Formaldehyd stützt diese Erklärung. Ähnliche Untersuchungen an intakten Mikrosomenteilchen zeigen ebenso eine plötzliche, reversible Änderung. Aus den Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß durch die Phenolmethode, im Gegensatz zur Detergensmethode, die auf diesem Wege isolierte RNS einen wesentlichen Teil ihrer Sekundärstruktur, so wie sie in Mikrosomenteilchen vorlag, bewahren kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harrison, P. M. (Dept. of Biochem., Univ. Sheffield, Großbritannien). **Die Strukturen von Ferritin und Apoferritin: Einige Daten der vorläufigen röntgenographischen Untersuchung.** (J. Mol. Biol. **1**, 69–80, 1959.)

Bei Ferritin handelt es sich um ein Protein, das etwa 20 Gew.-% Eisen in der Form einer „Mizelle" von Fe(III)-hydroxyd enthält; letztere ist von einer Schale aus dem Protein Apoferritin umgeben. Nach Entfernung des Eisens konnte das Apoferritin in Form farbloser Octaeder zur Kristallisation gebracht werden und war also in der Kristallform ziemlich ähnlich den braunen octaedrischen Kristallen der Ferritins. Apoferritin aus der Pferdemilz wurde röntgenographisch untersucht, ebenso zwei kristalline Formen von Ferritin A und B aus der gleichen Quelle. Apoferritin und die Kristalle von Ferritin B sind isotrop, diejenigen von Ferritin A dagegen anisotrop. Sämtliche drei Kristalle hatten identische Gitterkonstanten. Feuchte Kristalle von Apoferritin und Ferritin B sind kubisch-flächenzentriert mit $a = 184$ Å, während Ferritin A nur pseudo-kubisch, d. h. nur auf einer Fläche flächenzentriert ist. Das Gitter von Ferritin A läßt sich deshalb als orthorhombische Elementarzelle mit folgenden Gitterkonstanten beschreiben: $a = 130$ Å, $b = 130$ Å, $c = 184$ Å. In keinem Falle konnten die Raumgruppen aus den röntgenographischen Daten eindeutig bestimmt werden. Die einzelnen Möglichkeiten werden diskutiert. Für Apoferritin und Ferritin A konnte ein Molekeldurchmesser von 111 bis 112 Å ermittelt werden, wobei man für die lufttrockenen Kristalle eine flächenzentrierte kubische Anordnung mit a-Werten von 158 bzw. 156 Å fand. Für Ferritin A ergab sich weiter ein Molekulargewicht von 747000.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Inagaki, M. (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Univ., Osaka, Japan). **Denaturierung und Inaktivierung von Enzym-Proteinen. 11. Inaktivierung und Denaturierung von Glutaminsäure-Dehydrogenase durch Harnstoff und Einfluß ihres Coenzyms auf diese Prozesse.** (J. Biochem., Japan **46**, 893–901, 1959.)

Inaktivierung und Denaturierung von Glutaminsäuredehydrogenase aus Schweineleber durch Harnstoff wurden untersucht. Im Gegensatz zu Enzymen wie α-Amylase, Katalase und anderen Dehydrogenasen entspricht hier das „Inaktivierungsverhältnis" dieser Dehydrogenase nicht dem „Denaturierungsverhältnis" zu irgendeinem Augenblick der Harnstoffbehandlung. Glutaminsäuredehydrogenase konnte durch eine relativ geringe Harnstoffkonzentration reversibel inhibiert werden. In diesem Falle konkurriert der Harnstoff mit den Substraten. Die oxydierte Form von Diphosphopyridinnucleotid und Glutaminat schützen das Enzym vor Harnstoffdenaturierung und Angreifbarkeit durch eine Bakterien-Proteinase. Im Gegensatz dazu beschleunigt die reduzierte Form des Diphosphopyridinnucleotids Harnstoffdenaturierung und Spaltung durch Proteinase. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß die Konfiguration dieses Enzymproteins in verschiedener Weise beeinflußt wird, je nachdem, ob Kombination mit der oxydierten oder reduzierten Form des Diphosphopyridinnucleotids vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ishikura, H., K. Takahashi u. *K. Titani* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Tokyo, Japan) u. *S. Minakami*. **Struktur des Cytochroms c. 5. Diazo-Kupplung und Jodierung des Cytochroms c.** (J. Biochem. Japan **46**, 719–724, 1959.)

Durch Anwendung des Diazo-Kupplers p-Diazobenzolsulfonsäure wurde Cytochrom c chemisch modifiziert. Mit fortschreitender Reaktion wurde eine Abnahme der Absorption bei 550 mμ im redu-

zierten Zustande des Cytochroms c beobachtet. Ferner wurde Cytochrom c jodiert und die Anzahl der in das Protein eingetretenen Jodatome quantitativ mit Hilfe von Radio-Jod bestimmt. Mit fortschreitender Jodierung trat die Fähigkeit zur Bindung von Kohlenmonoxyd auf. Die Absorption bei 550 mμ veränderte sich in diesem Fall jedoch kaum, selbst wenn 6 Jodatome in das Protein eingetreten waren. Der Unterschied in der Art der Veränderung des Cytochroms c durch die beiden Reaktionstypen wird diskutiert. Es wird angenommen, daß durch den Diazokuppler die Imidazol- wie auch die Phenolgruppen modifiziert werden, während die Reaktion mit Jod offensichtlich auf die phenolischen Gruppen beschränkt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kajito, A., F. Uchimura, H. Mizutani, G. Kikuchi u. *K. Kaziro* (Biochem. Lab., Nippon Med. School, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Affinität zwischen Häm und Proteinen.** (J. Biochem. Japan **46**, 593–605, 1959.)

Die Dissoziation von Histidin-Hämochrom verlief ziemlich genau, wie theoretisch nach einer Dissoziationskurve für eine Reaktion 2. Ordnung zu erwarten war. Die Änderung des p_K-Wertes in Abhängigkeit vom p_H-Wert ließ sich durch die Voraussetzung einer Dissoziation des Imidiazol-NH-Histidins und des Hämatin-Eisens erklären. Alkalidenaturierte Proteine kombinierten mit wesentlich mehr Häm-Molekeln, als nach ihrem Histidingehalt zu erwarten war. In Pferdehämoglobin wurden 68 Häm-gebundene Gruppen festgestellt, 26 in Rinderserumalbumin, 40 in Pferdeserumalbumin und 32 in menschlichem γ-Globulin. Es konnte geklärt werden, daß es sich bei den Häm-gebundenen Gruppen in den alkalidenaturierten Proteinen nicht um Carboxylgruppen der sauren Aminosäuren handelte, sondern um N-Gruppen der basischen Aminosäuren. Die Affinität alkalidenaturierter Proteine gegenüber Häm wurde deutlich durch Proteinase-Spaltung verringert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kendrew, J. C. **Architektur eines Proteinmoleküls.** (Nature **182**, 764–767, 1958.)

Durch Erweiterung der *Perutz*schen Methode der „isomorphen Auswechslung" und unter Verwendung von durch vier verschiedene Schwermetallatome modifizierten Proteinkristallen konnte auf röntgenanalytischem Wege bei geringer Auflösung die tertiäre Struktur des Myoglobins aus Pottwal weitgehend aufgeklärt werden. Die Auswertung von nur je 400 Reflexen je Kristall führte zur Aufstellung eines dreidimensionalen Diagramms der Materieverteilung innerhalb der Elementarzelle. Dieses steht im Einklang mit der Annahme, daß die Elementarzelle zwei Myoglobinmoleküle enthält, die jeweils aus einer einzigen Polypeptidkette bestehen, die so gefaltet ist, daß sie sich innerhalb des Volumens 43 × 35 × 25 Å unterbringen läßt. Offen blieb die Frage der Art der Faltung der Polypeptidkette und die Art der Kopplung der Hämgruppe an das Polypeptid.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kondo, M. (Lab. of Enzymol., Inst. of Appl. Microbiol., Univ., Tokyo, Japan). **Einfluß von Fettsäuren auf die Proteolyse der Proteine. 2. Einfluß der Fettsäure mit 8 bis 14 C-Atomen auf die Trypsinspaltung von Serumalbumin.** (J. Biochem. Japan **46**, 705–709, 1959.)

Während natives Pferdeserumalbumin durch Trypsin deutlich spaltbar ist, wird dagegen dieses Protein bei Zusatz von Fettsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen stabiler gegen das Enzym. Bei Erhitzung des Serumalbumins mit den Fettsäuren wird dessen Spaltbarkeit schwach erhöht. Die Laevorotation der Lösungen von Pferdeserumalbumin geht bei Zusatz von Fettsäuren in geringen Mengen zurück, steigt jedoch an, wenn die Konzentrationen der Fettsäuren hoch sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratochvíl, P. u. *P. Sedláček* (Physik.-chem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 17. Inkrement des Brechungsindex menschlichen Serumalbumins in sauren Lösungen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3195–3197, 1959.)

Die p_H-Abhängigkeit des Brechungsinkrements wurde für Lösungen von Serumalbumin untersucht. Dabei zeigte es sich, daß steigende Acidität der Lösungen die Werte des Inkrements leicht absinken läßt. Durch Verfolgen des Inkrementwertes während der Dauer von 24 Stunden nach Auflösen des Proteins konnte bewiesen werden, daß dieser zeitunabhängig ist und demnach das Quellen der Albuminteilchen ohne Einfluß darauf ist. Angegeben werden die Inkrementwerte für den p_H-Bereich 1,5 bis 5,0 in Citratpuffer, 4,0 bis 5,0 in Acetatpuffer und 4,5 bis 6,2 in HCl-NaCl-Lösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Putnam, F. W., C. W. Easley, L. T. Lynn, A. E. Ritchie u. *R. A. Phelps* (Dept. of Biochem., Coll. of Med., Univ. of Florida, Gainsville, Fla., USA). **Die Hitzefällung der Bence-Jones-Proteine. I. Optimale Bedingungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 115–130, 1959.)

Die Hitzefällung der *Bence-Jones*-Proteine wurde hinsichtlich des Proteintypus, der Proteinkonzentration, von Temperatur- und Elektrolytkonzentration und Zusammensetzung untersucht. Eine Reihe von Anheizbedingungen wurden ermittelt, deren Beachtung zur Fällung einer großen Reihe von *Bence-Jones*-Proteinen führt, ohne daß die normalen Serumproteine mitfallen. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein einfacher Wärmetest zum Nachweis von *Bence-Jones*-Protein im Urin ausgearbeitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sinsheimer, R. L. (Div. of Biol., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Eine einsträngige Desoxyribonukleinsäure aus Bakteriophage Φ X 174.** (J. Mol. Biol. **1**, 43–53, 1959.)

Die Desoxyribonukleinsäure (DNS) der Bakteriophage Φ X 174 läßt sich durch Phenoldenaturierung des Virusproteins extrahieren. Die auf diesem Wege erhältliche DNS hat ein Molekulargewicht von $1{,}7 \cdot 10^6$, was darauf hindeutet, daß das Virusteilchen ein Molekül DNS enthält. Diese DNS besitzt keine komplementäre Nukleotidzusammensetzung. Ihre UV-Absorption ist im Bereiche zwischen 20° und 60° stark temperaturabhängig, ebenso zeigt sie starke Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration (Bereich 10^{-3} bis 10°-mol.). Diese DNS reagiert mit Formaldehyd bei 37° und wird durch Pb-Ionen gefällt. Man schließt daraus, daß die Purin- und Pyrimidinringe nicht an einer dicht wasserstoffgebundenen Komplementärstruktur beteiligt sind. Die Ergebnisse der Lichtstreu-

ungsuntersuchung zeigen, daß diese DNS stark flexibel ist und ihre Konfiguration in starkem Maße durch die Ionenstärke der Lösung bedingt ist. Bei Behandlung mit Desoxyribonuklease aus Pankreas sinkt der Gewichtsdurchschnittswert des Molekulargewichtes in solcher Weise ab, wie von einem einsträngigen Molekül zu erwarten ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Šorm, F. (Chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Proteine. 55. Identische und analoge Tripeptidstrukturen in Proteinen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3169–3179, 1959.)

Ein Vergleich der Tripeptidsequenzen in Ribonuklease, Chymotrypsinogen und Chymotrypsin zeigt das häufige Auftreten identischer oder analoger Tripeptideinheiten in den drei Proteinen, was eine allgemeine Strukturverwandtschaft beweist. Ein weiterer Vergleich der Tripeptidsequenzen dieser drei Pankreasenzyme mit solchen anderer Proteine oder Peptide, die in der Pankreas gebildet werden (z. B. Carboxypeptidase, Insulin, Glucagon) führt zu dem Schluß, daß solche Strukturregelmäßigkeiten häufiger auftreten. Vorläufige Versuche zeigten auch bestimmte andere Variationsarten. Die Bedeutung von Strukturregelmäßigkeiten in Proteinen wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sugano, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Niigata Univ., Niigata, Japan). **Untersuchungen über die Proteine des Eidotters. 6. Elektrophoretische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen ß-Lipovitellin und Polyanionen.** (J. Biochem. Japan **46**, 549–557, 1959.)

Durch Elektrophorese von Gemischen aus β-Lipovitellin und einer Reihe von Polyanionen (Ribonukleinsäure, Heparin und Algininsäure) konnte die reversible Bildung löslicher Komplexe zwischen den Komponenten nachgewiesen werden. Die Art des Einflusses von p_H-Wert und Ionenstärke auf die Wechselwirkung ließ erkennen, daß nicht nur elektrostatische, sondern auch *Van der Waals*-Kräfte zur Stabilisierung der Wechselwirkung beitragen. Die Affinitäten von drei Polyanionen gegenüber β-Lipovitellin wurden mit ihren Äquivalentgewichten verglichen. Aus der Form der Elektrophoresediagramme ist zu schließen, daß die Polyanionen mit β-Lipovitellin einen Komplex bilden, ohne daß dabei die Bindung zwischen Lipid und Protein gespalten wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Swan, J. M. (Parkville (Melbourne) Victoria, Australien). **Der Einfluß von Alkali auf die Extrahierbarkeit von Wollproteinen. Beweismaterial gegen den Disulfidaustausch als Erklärung für die Löslichkeitsverminderung.** (Text. Res. J. **29**, 665 bis 667, 1959.)

Die Verfasser wenden sich gegen die von *Kessler* und *Zahn* vertretene Auffassung, daß die Ersetzung intramolekularer durch intermolekulare Disulfidbindungen der Grund für die Löslichkeitsverminderung sei, und weisen darauf hin, daß Alkali-behandelte Wolle auch dann unlöslich bleibt, wenn alle oder fast alle Disulfidbindungen aufgehoben werden. Es wird die Annahme bevorzugt, daß durch die Alkalibehandlung in der Wärme eine Konfigurationsänderung der leicht löslichen Proteine unter Ausbildung neuer Wasserstoffbrücken eintrete, die zur Unlöslichkeit führe.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Taborsky, G. (Dept. of Biochem., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Chromatographie von Ribonuklease an Carboxymethyl-Zellulose-Säulen.** (J. Biol. Chem. **234**, 2652–2656, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur chromatographischen Fraktionierung von kristalliner Pankreas-Ribonuklease. Durch Ionenaustauscher-Chromatographie mit Carboxymethyl-Zellulose-Säulen [gepuffert mit Tris-(hydroxymethyl)Aminomethan-HCl bei $p_H \triangleq 8{,}00$ und eluiert mittels Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration] konnte das Enzympräparat in mindestens vier aktive Komponenten aufgetrennt werden. Für präparative Zwecke genügen Säulen von 20 cm Höhe und 0,9 cm Durchmesser; mit diesen können etwa 200 mg Protein fraktioniert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taussig, A. u. *E. H. Creaser* (McGill-Montreal Gen. Hosp., Res. Inst., Montreal, Canada). **Chromatographie von Bakterien-Nukleinsäuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 436–444, 1959.)

Durch Chromatographie auf ECTEOLA-Anionenaustauscher-Zellulose konnten die Nukleinsäuren aus Extrakten von drei verschiedenen Bakterienarten in zwei Hauptfraktionen getrennt werden. Die erste dieser Fraktionen entspricht dem ausgesprochenen Ribonukleoprotein und läßt sich durch Zentrifugieren der Bakterienextrakte bei 144000 g während einer Stunde isolieren. Die zweite Fraktion ist unter diesen Bedingungen nicht sedimentierbar; sie ist heterogen und enthält die gesamte Desoxyribonukleinsäure der Zelle. Aus der Ionenaustauschersäule wird das Ribonukleoprotein normalerweise homogen eluiert. Bei längerem Stehen oder bei Behandlung mit Versene dissoziiert es in verschiedene Untereinheiten, die sich (wahrscheinlich auf der Grundlage des relativen Verhältnisses zwischen Nukleinsäure und Protein) chromatographisch trennen lassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomson, L. C. G., M. Hines u. *H. S. Mason* (Dept. of Biochem., Univ. of Oregon, Med. School, Portland, Ore., USA). **Über die Bindung von Kupfer durch Hämocyanin.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 88–95, 1959.)

Durch amperometrische Silbertitration in verschiedenen Denaturierungsmedien wurde die Anzahl der Sulfhydrylgruppen des Hämocyanins vor und nach Entfernung von Kupfer bestimmt. Die Abtrennung des Kupfers erfolgte durch Dialyse gegen Kaliumcyanidlösung unter Luftabschluß. Bei Entfernung von je 4 Kupferatomen konnte jeweils eine freie Sulfhydrylgruppe nachgewiesen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Allan, A. J. G. (Polychemicals Dept., E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Das Auseinanderlaufen von Flüssigkeiten auf Polyäthylenfilmen.** (J. Polymer Sci. **38**, 297–306, 1959.)

Untersuchungen über die Benetzbarkeit von dünnen Polyäthylenfilmen wurden durchgeführt, indem der Gleichgewichtsrandwinkel eines sich auf der Oberfläche ausbreitenden Flüssigkeitstropfens gemessen wurde. Dabei hat sich gezeigt, daß ein kontrollierbarer Anstieg der Polarität der Oberfläche zu verzeichnen ist, wenn die Filme zuvor Methan/Sauerstoff-Flammen verschiedener Intensi-

tät ausgesetzt worden waren. Ein Maß dafür bildet der Randwinkel mit einer Reihe Äthylalkohol-Wassermischungen. Diejenige Menge an Äthylalkohol, die erforderlich ist, um die gewünschte Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers hervorzurufen, wurde für die verschiedenen Flammenbehandlungen einzeln bestimmt. Das so eingestellte Wasser war geeignet, den Film vollkommen zu benetzen. Es sollte damit gezeigt werden, daß im Hinblick auf die Adhäsion polarer Druckfarben die vollkommene Benetzung von Filmoberflächen ein wesentliches Kriterium ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bamford, C. H., A. D. Jenkins, W. Johnston u. *E. F. T. White* (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Die Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Viskositätszahl (intrinsic viscosity) bei Polyacrylnitril.** (Trans. Far. Soc. **55**, 168–178, 1959.)

Eine Reihe von Acrylnitrilpolymeren mit bekannten oder berechenbaren Zahlenmittelwerten des Polymerisationsgrades und Molekulargewichtsverteilungen wurde a) durch Blockpolymerisation in Gegenwart von Triäthylamin und b) durch Polymerisation in homogener Lösung in N,N-Dimethylformamid bei Anwesenheit von $FeCl_3$ dargestellt. Diese Präparate wurden benutzt, um Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl für Polyacrylnitril zu ermitteln. Die Autoren geben an, daß die Gültigkeit der gewonnenen Formeln sich über Polymerisationsgrade von 50 bis 550 erstreckt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Barb, W. G. (Yarsley Res. Labs. Ltd., Chessington, Surrey, Großbritannien). **Der Einfluß der chemischen Struktur auf den Erweichungspunkt von substituierten Polystyrolen und verwandten Stoffen.** (J. Polymer Sci. **37**, 515–532, 1959.)

Die wechselseitigen Beziehungen der Ergebnisse verschiedener Standardmethoden zur Festlegung des Erweichungspunktes bei Hochpolymeren werden festgelegt und ihre Beschränkungen einer kritischen Analyse unterzogen. Es werden Angaben über die Grenzerweichungspunkte von Polystyrol und 25 verschiedenen substituierten Polystyrolen gemacht. Die Höhe der Erweichungstemperatur wird mit der chemischen Struktur in Verbindung gebracht, und qualitativ realisierte Zusammenhänge zwischen Erweichungstemperatur und Größe, Stellung und Ladung der Substituenten in Styrol werden gefunden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bro, M. I. u. *C. A. Sperati* (Polychemicals Dept., E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Endgruppen in Tetrafluoräthylenpolymeren.** (J. Polymer Sci. **38**, 289–295, 1959.)

Die mit Ammoniumpersulfat in neutraler oder schwach saurer Lösung angeregte Polymerisation von Tetrafluoräthylen führt in wäßrigem Medium zu polymeren Produkten, welche Carboxylendgruppen enthalten. Die Umwandlung dieser Endgruppe in das entsprechende Natriumsalz und dessen Pyrolyse zum endständigen Olefin wurden durch Infrarotabsorptionsmessungen verfolgt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Čefelín, P., J. Trekoval u. *Z. Drbálek* (Inst. f. Plaste, Techn. Hochsch. f. Chemie, Praha, ČSR). **Bestimmung des spezifischen Gewichts der Polymerisationsprodukte des ε-Caprolactams.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 2890–2897, 1959.)

Das spezifische Gewicht des ε-Caprolactam-Polymerisats mit 9,7% Monomergehalt wurde im Temperaturintervall zwischen 5 und 260° bestimmt. Ferner wurde die Abhängigkeit des spezifischen Gewichts der Polymerisatschmelze vom Lactamumsatz bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Eine Gleichung zur Berechnung des spezifischen Gewichts der Polymerisatschmelze aus dem Monomergehalt bei gegebener Temperatur wird angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gluckman, M. S., M. J. Kampf, J. L. O'Brien, T. G. Fox u. *R. K. Graham* (Res. Div., Rohm & Haas Comp., Philadelphia, Pa., USA). **Pfropfcopolymere mit anhängenden Mercaptangruppen. 2. Synthese und Eigenschaften.** (J. Polymer Sci. **37**, 411–423, 1959.)

Polymere mit anhängenden Mercaptangruppen können hergestellt werden durch eine Reaktion von Copolymeren, die eine geringe Menge an Glycidylmethacrylat enthalten, mit einem Überschuß an Thioglykolsäure. Anstelle jeder ursprünglichen Epoxydgruppe werden zwei SH-Gruppen eingebaut. Die Übertragungskonstanten dieser Gruppen mit Styrol und Methylmethacrylat wurden bestimmt, und man erhielt ähnliche Werte wie für einfache Mercaptane. Durch Radikale angeregte Polymerisation von Styrol, Acrylat und Methacrylat in Lösungen bei 60° führt bei Gegenwart von vorgebildeten mercaptanhaltigen Polymeren durch Kettenübertragung mit den hochaktiven Mercaptangruppen in hoher Ausbeute zu Pfropfcopolymeren. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Graham, R. K. (Res. Div., Rohm & Haas Comp., Bristol, Pa., USA). **γ-Bestrahlung von Polymeren der Aryl- und Alkarylmethacrylate bzw. -acrylate.** (J. Polymer Sci. **37**, 441–444, 1959.)

Polybenzylmethacrylat und Polyphenylmethacrylat werden bei γ-Bestrahlung lediglich abgebaut. Der Wert der Spaltungsenergie spricht für einen hohen Abschirmungseffekt des Benzolringes. Das Fehlen von Wasserstoff am Kohlenstoff, der der Esterbindung benachbart ist, scheint für eine Beeinflussung des Verhaltens der Polyacrylate bei der Bestrahlung erforderlich zu sein.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Land, R., R. E. Richards u. *I. M. Ward* (Phys. Chem. Lab., Oxford u. Imp. Chem. Ind. Ltd., Fibres Div., Res. Dept., Hookstone Road, Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Eine Untersuchung der magnetischen Kernresonanz von Polyäthylenterephthalat.** (Trans. Far. Soc. **55**, 225–231, 1959.)

Die Spektren der magnetischen Kernresonanz verschiedener Ansätze von Polyäthylenterephthalat wurden im Temperaturbereich zwischen 20 und 465° K gemessen. Die gemessenen zweiten Momente bei 20° K und 90° K sind größer als die berechneten Werte für eine völlig kristalline Probe. Das wird der Verknäuelung der Moleküle im amorphen Bereich und der infolgedessen sehr starken Annäherung einiger H-Atome zugeschrieben. Die Resultate fordern das allmähliche Einsetzen der Molekularbewegung im amorphen Bereich mit wachsender Temperatur im untersuchten Temperaturbereich. Aus den Ergebnissen bei hohen Temperaturen kann auf Rotation von Methylengruppen in Molekülen im amorphen Bereich geschlossen werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Lewis, C. W. (Westinghouse Res. Labs., Insulation Dept., Pittsburgh, Pa., USA). **Pyrolyse von Dimethylpolysiloxanen.** (J. Polymer Sci. **37**, 425 bis 429, 1959.)

Bei der Pyrolyse von Dimethylpolysiloxanen im Vakuum ändert sich die zeitliche Gewichtsabnahme bei verschiedenen Proben offenbar völlig unregelmäßig. Die Ursache dieser Unregelmäßigkeit wird einer durch spurenhafte Verunreinigungen hervorgerufenen katalytischen Kettenspaltung zugeschrieben. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Marker, L., R. Early u. *S. L. Aggarwal* (Central Res. Dept. and Film Div., Olin Mathieson Chemical Corp. New Haven, Conn., USA). **Schmelzcharakteristika von Polyäthylenen. Eine vergleichende Untersuchung von Niederdruck- und bestrahltem Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **38**, 369–379, 1959.)

Mit Dilatometern einfacher Bauart wurde an Polyäthylenen verschiedenen Typus die Beziehung zwischen spezifischem Volumen und Temperatur untersucht. Es wurde gefunden, daß das bei niedrigen Drucken hergestellte Polyäthylen nicht nur stärker kristallin als das bei hohen Drucken erzeugte ist, sondern daß es auch schärfer schmilzt. Obwohl Bestrahlungen im allgemeinen die Erweichungstemperaturen erhöhen, konnte gezeigt werden, daß der Schmelzpunkt der kristallinen Bereiche von Polyäthylen dadurch nicht erhöht wird. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Marker, L., R. Early u. *S. L. Aggarwal* (Central Res. Dept. and Film Div., Olin Mathieson Chemical Corp. New Haven, Conn., USA). **Schmelzviskosität von Polyäthylen. Gradientenabhängigkeit der Viskosität.** (J. Polymer Sci. **38**, 381–392, 1959.)

Mit einem Rheometer, dessen Öffnungsdurchmesser und dessen auf den Kolben wirkendes Gewicht variierbar waren, so daß die Anwendung von Schubspannungen zwischen 10^4 und 10^6 dyn/cm^2 möglich war, konnte gezeigt werden, daß die Fluidität von Polyäthylen im untersuchten Bereich eine lineare Funktion der Schubspannung ist. Es wurde gefunden, daß zwei Parameter, nämlich die Fluidität bei der Schubspannung Null und die Schubspannungsabhängigkeit der Fluidität zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Polyäthylen ausreichen. Der Einfluß der Temperatur wurde ebenfalls untersucht. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Miyake, A. (Central Res. Lab., Res. Dept., Toyo Rayon Comp., Ltd., Ishiyama, Otsu, Japan). **Das Infrarotspektrum von Polyäthylenterephthalat. 1. Der Einfluß der Kristallisation.** (J. Polymer Sci. **38**, 479–495, 1959.)

Filme aus amorphem Polyäthylenterephthalat wurden gestreckt und in verschiedenem Maße erhitzt. Die durch diese Behandlung verursachten Intensitätsänderungen der Banden im IR-Spektrum wurden gemessen. Bei mehr als sieben Banden erfolgt eine Intensitätsänderung beim Strecken und bei sechzehn Banden bei Hitzebehandlung. Ein Teil der Banden wird den kristallinen, ein anderer Teil den amorphen Bereichen des Polymeren zugeordnet. Die hauptsächlichen kristallinen Banden und alle amorphen Banden sind mit dem Äthylenglykolrest verknüpft. Eine kristalline Bande ist mit einer amorphen gekoppelt, und die entsprechenden Frequenzen haben Werte, die für charakteristische Schwingung des Äthylenglykolrestes vernünftig erscheinen. Die spektrale Änderung kann daher durch eine Rotationsisomerie der Äthylenglykolreste erklärt werden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Miyake, A. (Central Lab., Res. Dept., Toyo Rayon Comp., Ltd., Otsu, Japan). **Das Infrarotspektrum von Polyäthylenterephthalat. 2. Polyäthylen-d_4-Terephthalat.** (J. Polymer Sci. **38**, 457 bis 512, 1959.)

Polyäthylen-d_4-Terephthalat wurde aus Dimethylterephthalat und 1,2-Äthan-d_4-diol dargestellt. Dieses Polymer zeigte in Analogie zum Polyäthylenterephthalat bei der Dehnung und beim Erhitzen ebenfalls Veränderungen im Absorptionsspektrum. Ein Vergleich des Spektrums des deuterierten Polymeren mit dem des normalen läßt ganz klar die Banden erkennen, die dem Äthylenglykolrest zugeordnet sind. Fast alle Banden, deren Intensität sich bei der Kristallisation verändert, gehen auf eine Schwingung des Äthylenglykolrestes zurück. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Nachtigall, D. (Ges. z. Förderung d. kernphysikal. Forschung, Abt. Strahlenschutz, Jülich). **Änderung einiger Eigenschaften des Polyvinylchlorids durch ionisierende Strahlung.** (Naturwiss. **46**, 530, 1959.)

Von 0,2%igen Lösungen mit in Luft oder im Vakuum bis 10^5 *r* bestrahlten Vinidurproben in Tetrahydrofuran, Cyclohexan und Dimethylformamid werden die Viskositäten im *Ubbelohde*-Apparat gemessen, die DK im Bereich von 500 Hz bis 10 MHz bestimmt (dazu wurde eine neue Verlustwinkelapparatur entwickelt) und Durchschlagsspannungen in inhomogenem Feld ermittelt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Osborn, K. R. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Film Dept., Experimental Station, Wilmington, Del. USA). **Die Photolyse von Polyäthylenterephthalat.** (J. Polymer Sci. **38**, 357–367, 1959.)

Über einen weiten Bereich von Strahlungsbedingungen wurde die Photolyse von Polyäthylenterephthalatfilmen untersucht. Durch die gemessenen Änderungen des Molekulargewichts wurde die Photolysengeschwindigkeit bestimmt. Die Bruttoquantenausbeute ergab sich zu $5 \cdot 10^{-4}$ gespaltene Bindungen pro Photon. Es wird gezeigt, daß diese Quantenausbeute im untersuchten Spektralbereich unabhängig von der Wellenlänge des absorbierten Lichts ist. Die Ergebnisse werden mit anderen, in der Literatur angegebenen, verglichen und mit dem Einfluß von physikalischen Zustandsänderungen auf Reaktionen einfacher monomerer Systeme in Verbindung gebracht. Es wird der Schluß gezogen, daß die typisch niedrigen Werte mancher Polymere durch die schnelle Rekombination freier Radikale, die im festen Aggregatzustand kaum oder nur wenig beweglich sind, bedingt sind. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Rybníkář, F. (Forsch.-Inst. f. Gummi- und Kunststoff-Technol., Gottwaldov, ČSR). **Schmelztemperaturen von Poly-6-capronamid und Polyäthylentherephthalat.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 2861–2869, 1959.)

Die Einflüsse der Copolymerisations-Komponenten, der Endgruppen und der Verdünnungsmittel auf die Schmelzpunktserniedrigung wurden für Poly-6-capronamid und Polyäthylenterephtha-

lat untersucht. Unter Heranziehung der thermodynamischen Schmelztheorie von *Flory* wurde die Schmelzwärme für das vollkommen kristalline Polymer in beiden Fällen berechnet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Spurr, R. A., B. M. Hanking u. *J. W. Rowen* (Res. Labs., Hughes Aircraft Comp., Culver City, Cal., USA). **Die Polymerisation von Diallylphthalat. Eine Untersuchung mittels Infrarotspektroskopie.** (J. Polymer Sci. **37**, 431–440, 1959.)

Die Änderung des relativen Anteils an Doppelbindungen in einem System aus monomerem und polymerem Diallylphthalat wurde durch Messung der Infrarotabsorptionsbande bei der Wellenzahl 1645 im Temperaturbereich von 60–120° sowohl vor als auch nach der Gelierung gemessen. Es wurden Beziehungen für die Abhängigkeit des relativen Doppelbindungsgehaltes vom Umsatz abgeleitet, sowie ein Zusammenhang zwischen Reaktionsdauer, Temperatur und Katalysatorkonzentration aufgefunden. Auf die besondere Eignung der Infrarotmethode zur Untersuchung von Kinetik und Polymerstruktur nach der Gelierung wird hingewiesen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Varga, L., A. Pietruszkiewicz u. *M. Ryan* (Retina Foundation, Dept. of Ophthalmology of the Massachusetts Eye & Ear Infirmary and Havard Medical School, Boston, Mass., USA). **Sedimentation, Diffusion und Doppelbrechung bei Fließstudien an Cetylpyridiniumhyaluronat.** (J. Polymer Sci. **38**, 319–327, 1959.)

Cetylpyridiniumhyaluronat wurde dargestellt und folgende Charakteristika bestimmt: Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante, partielles spezifisches Volumen, Molekulargewicht, Reibungsverhältnis, Molekülasymmetrie und Moleküllänge. Der Unterschied zwischen der Moleküllänge aus der Ultrazentrifugenmessung und der nach der Strömungsdoppelbrechung erhaltenen wird auf eine Auffaltung des Moleküls unter der Einwirkung der Schubspannung zurückgeführt. Die stöchiometrische Reaktion zwischen Hyaluronsäure und Cetylpyridiniumchlorid ergibt ein Produkt, das, obwohl es sich in mancher Hinsicht charakteristisch verschieden verhält, doch noch gewisse Ähnlichkeit mit dem natürlich vorkommenden Polysaccharid beibehält. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Bachmann, L. und *P. Sitte* (Lab. f. Elektronenmikr. d. Univ. Innsbruck, Österreich). **Dickenbestimmung nach Tolansky an Ultradünnschnitten.** (Mikroskopie [Wien] **13**, 289–304, 1959.)

An den auf Wasser schwimmenden Ultradünnschnitten von Plexiglas werden mit reflektiertem Licht dickenabhängige Interferenzerscheinungen gefunden. Hierzu wird nach Berechnungen eine Skala der Interferenzfarben der Schnitte für Dicken bis zu 5000 Å und der entsprechenden Farben mit dem *Berek*-Kompensator zwischen gekreuzten Nicols aufgestellt. Bisherige Angaben der Schnittdicke sind durchgängig zu niedrig.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

de Paillerets, C., J. Moretti u. *M.-F. Jayle* (Lab. de Biochimie de la Fac. de Médicine, Paris, Frankreich). **Reinigung von Proteinen durch Elektrophorese in Stärkegel. 2. Entfernung der löslichen Stärke.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 1285–1287, 1959.)

Durch Chromatographie an einer *Dowex*-2 × 8-Säule läßt sich lösliche Stärke von den bei der Elektrophorese in Stärkegel gewonnenen Proteinfraktionen abtrennen. Diese Methode läßt sich auch zur präparativen Gewinnung von Proteinen anwenden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hejtmánek, M. u. *J. Hejtmánková* (Inst. f. spezielle u. physik. analyt. Meth. u. Inst. f. physik. Chem., T. H. f. Chemie, Praha, ČSR). **Die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen mit Hilfe von Impedanzänderungen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 850–856, 1959.)

Die Verwendbarkeit von Impedanzänderungs-Hochfrequenzmessungen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Substanzkonzentration von der Entfernung auf dem Papierchromatogramm, sowie zur Bestimmung der Gesamtmenge der aufgepfropften Substanz wurde untersucht. Eine einfache Apparatur mit automatischer Registrierung wird beschrieben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hosemann, R. (Fritz-Haber-Inst. d. Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Wesen und Anwendung der Beugungsmikroskopie im Gesamtbereich von den sichtbaren bis zu den γ-Strahlen.** (Naturwiss. **46**, 542–552, 1959.)

Der Bericht geht aus von mikroskopischer Beobachtung und Erscheinungen der Röntgeninterferenzen und untersucht dann den Sinn einer sog. Beugungsmikroskopie durch mathematische Präzisierung des dabei erfolgenden Geschehens. Durch Beschränkung auf die *Fraunhofer*sche Beugung erfahren die Untersuchungen eine Vereinfachung. Tragweite und Bedeutung des Vorgehens werden kurz, aber umfassend angedeutet. Der Zusammenhang der verallgemeinerten, leicht errechenbaren Strukturtheorien wird im Schema dargelegt. Anwendungsbeispiele aus dem Gebiet atomarer Strukturforschung, wie die Kristallstrukturanalyse von NaCl und Bestimmungen von Form, Größe und Größenverteilung kolloider Teilchen durch Röntgeninterferenzen, und Anwendungen auf Probleme der reinen Mathematik, der Informations- und Quantentheorie bilden den Abschluß. Nach den entwickelten Grundgleichungen für Dichteverteilung, Amplitudenverteilung und Intensitätsfunktion ist die Beugungsmikroskopie zu definieren; durch jene Grundgleichungen bringt sie alle bekannten Interferenztheorien ebenso wie klassische und moderne Mathematik in Beziehung zueinander.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jarrige, P. u. *G. Lafoscade* (Lab. de Biochimie de la Fac. de Médicine, Paris, Frankreich). **Eluierung der Proteine nach elektrophoretischer Trennung im Stärkegel.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 1197 bis 1206, 1959.)

Beschreibung eines Elutionsverfahrens für Proteine nach elektrophoretischer Trennung im Stärkegel. Dieses ermöglicht die selektive Abtrennung eines beliebigen Proteins. Hierbei wird ein mit Puffer getränktes Stück Watte im Gel eingeschlossen und das durchwandernde Protein aufgefangen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Juda, J. und *K. Medenbach* (Zaklad Techniki Cieplnej Politechniki Warszawskiej, Warszawa, ul. Nowowiejska 25). **Untersuchung von Feinstäuben nach der λ-Variationsmethode im Phasenkontrast.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 218–226, 1959.)

Wegen der niedrigen Empfindlichkeit der bisherigen Verfahren zu mineralogischen Staubuntersuchungen wird die Farbimmersionsmethode *A. Thaers* durch eine solche der λ-Variation mit um eine Zehnerpotenz größerer Empfindlichkeit ersetzt, bei welcher als Kriterium der Brechungsgleichheit das Verschwinden des Phasenkontrastes statt jenes der *Becke*schen Lichtlinie gilt. So kommt es praktisch zu eindeutiger Erkennung und Bestimmung der einzelnen Komponenten (Ausnahme: beliebig gelegene zweiachsig-anisotrope Teilchen). Das Verfahren, dessen apparativer Aufwand gering ist (Xenonlampe, Monochromator, Phasenmikroskop, Photoeinrichtung), kann angewandt werden auf Stoffgemische in Flüssigkeiten hoher Dispersion, deren Dispersionskurve die der Stoffe im sichtbaren Wellenbereich schneidet, ebenso wie für die Bestimmung der Dispersionskurve einer Flüssigkeit, in welcher bekannte Teststäube liegen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mastner, J., F. Franěk u. *L. Novák* (Inst. f. Meßtechn. u. Automatisation, T. H. Praha, u. Forsch.-Inst. f. Lebensm.-Technol., Praha, ČSR). **Quantitative elutionslose Papierchromatogramm- und Elektrophoreogramm-Auswertung. 2. Konstruktion des Densitometers.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 2959–2966, 1959.)

Beschreibung eines automatisch arbeitenden integrierenden Densitometers. Durch Anwendung eines kleinen quadratförmigen Spaltes und zweidimensionalen Vorschub der Chromatogramme ist es möglich, auch bei unregelmäßigen Fleckenformen richtige Auswertungen zu erreichen. Die erzielbare Genauigkeit ist verhältnismäßig groß, und es ergibt sich ein genügend breites Intervall direkter Proportionalität zwischen den Meßwerten und der tatsächlich vorhandenen Stoffmenge, selbst auf trokkenem Papier. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pohlmann, G. und *O. H. Volk* (Inst. f. Hygiene u. Mikrobiol. d. Univ., Würzburg). **Tylose, ein wasserlösliches Abdruckmaterial für Oberflächenuntersuchungen.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 252–256, 1959.)

Für elektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchungen an biologischem Material wird die als Tylose KZO von Kalle & Co. (Wiesbaden-Biebrich) zu beziehende, niedrigviskose Carboxymethylzellulose empfohlen, deren präparative Darstellung ebenso wie die Herstellung des Abdruckes und dessen Untersuchung beschrieben werden. Die Vorteile gegenüber dem Aufgieß-Abdruckverfahren werden herausgestellt, die Eignung an Abdrücken einer feingeschliffenen Feldspatoberfläche und der Oberseite eines Crataegus-Blattes belegt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ranný, M. (Entw.-Lab. f. synth. Waschm., Rakona, Rakovnik, ČSR). **Apparatur zur Bestimmung der elektroosmotischen Überführung in Lösungen assoziativer Kolloide.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3198–3203, 1959.)

Beschreibung einer neuen Apparatur zur Bestimmung der Abhängigkeit elektrokinetischer Potentiale von der Konzentration von Assoziationskolloiden, deren Vorteil in der Konstruktion des Diaphragmas liegt, das durch seine Lage in der Apparatur die Oberflächenleitfähigkeit mittels einfacher Platinelektroden zu messen gestattet. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur wurde durch Messen der elektroosmotischen Überführung in Lösungen von Natriumdodecylsulfat und -chlorid, sowie in Lösungen von verschiedenem p_H-Wert getestet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Riesel, E. u. *A. Berger* (Dept. of Biophys., Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Ein modifiziertes Osmometer vom Typus Zimm-Myerson.** (J. Polymer Sci. **37**, 337–340, 1959.)

Es wird ein *Zimm-Myerson* Osmometer beschrieben, das hinsichtlich des Verschlusses modifiziert ist. An Hand von Meßreihen an Polymerstandard-Präparaten wird gezeigt, daß das neue Instrument genauere und besser reproduzierbare Resultate liefert als das ursprüngliche *Zimm-Myerson* Osmometer.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Wormald, D. (Dr. Rosin Industrial Res. Co. Ltd.) **Prüfung auf Bruchfestigkeit weichgemachter PVC-Folien bei tiefer Temperatur.** (Brit. Plastics **31**, 392–395, 1958.)

Um die Haltbarkeit von Gebrauchsgegenständen aus PVC-Folien voraussagen zu können, wurde eine Testapparatur konstruiert. Eine eingespannte PVC-Folie kann in verschiedener Weise maschinell gefaltet werden, bis Crackerscheinungen auftreten. Die Bruchfestigkeit in Abhängigkeit vom Faltmechanismus, von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung wurde graphisch aufgetragen und diskutiert. *H. Schaper* (Hannover)

b) Analyse

Albert-Recht, F. (Dept. of Clin. Chem., Univ. of Edinburgh, Großbritannien). **Quantitative Bestimmung der Plasma-Proteine auf Zelluloseacetat-Streifen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 627–638, 1959.)

Eine für klinische Routineuntersuchungen geeignete analytische Schnellmethode für die Serumproteine wurde entwickelt, bei der die Proteinfraktionen durch Elektrophorese auf Zelluloseacetat-Streifen getrennt werden. Dabei wurden die Streifen nach eineinhalbstündiger Elektrophorese mit Lissamingrün angefärbt, durch Eintauchen in *White*-Sprit transparent gemacht und dann photoelektrisch bei Kopplung mit einem automatischen Registriergerät ausgemessen. Die auf diesem Wege erhaltenen Meßwerte waren gut reproduzierbar, wenn die anzuwendenden Apparatur-Korrekturfaktoren exakt berechnet waren. Speziell wurde noch eine Schnellmethode zur Ermittlung des Albumin/Globulin-Verhältnisses im Serum ausgearbeitet, bei der nach 45minutiger elektrophoretischer Trennung die entsprechenden angefärbten Fraktionen aus den Zelluloseacetat-Streifen eluiert werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Boardman, N. (Low Temperature Station for Res. in Biochem. and Biophys., Cambridge, Großbritannien). **Chromatographie von Proteinen mittels Celite-Ionenaustauscher-Harzen. 1. Herstellung der Harze und Untersuchung des chromatographischen Verhaltens von Cytochrom c.** (J. Chromatogr. **2**, 388–397, 1959.)

Ionenaustauscherharze mit hohem Aufnahmevermögen für Proteine wurden durch Überziehen eines Kieselgurpräparates, Celite 545, mit Ionenaustauschern hergestellt. Beschrieben werden die Herstellung eines Carboxylsäureharzes und eines Sulfonsäureharzes. Das Verhalten von Cytochrom c gegenüber diesen beiden Harzen wurde bei verschiedenen p_H-Werten und unterschiedlicher Kat-

ionenkonzentration untersucht. Dabei war ein überraschend hoher Adsorptionsgrad für das Cytochrom c auf dem Sulfonsäureharz bei p_H-Werten unter 6 festzustellen. Letzteres Ergebnis wird eingehend diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Boardman, N. (Low Temperature Station for Res. in Biochem. and Biophys., Cambridge, Großbritannien). **Chromatographie von Proteinen mittels Celite-Ionenaustauscher-Harzen. 2. Chromatographie von Insulin an einem Celite-Sulfonsäure-Ionenaustauscher-Harz.** (J. Chromatogr. **2**, 398 bis 405, 1959.)

Verschiedene Präparate von kristallisiertem und ein Rohpräparat von Insulin wurden in mit einem Sulfonsäure-Ionenaustauscherharz beschickten Säulen chromatographiert. Bis auf einen Fall ergaben die Analysen der untersuchten Präparate stets das Vorliegen von mehr als einer Komponente.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cleffmann, G. (Zool. Inst. d. Univ. Bonn u. Marburg). **Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Sulfhydrylverbindungen.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 209–217, 1959.)

Der inhaltsreiche Überblick enthält an spezifischen oder mäßig spezifischen Reaktionen auf Schnitte nur den SH-Nachweis durch Färbung mit dem roten Sulfhydrylreagens *Bennetts*, die Bindungsreaktion nach *Barnett* und *Seligman* und die kolorimetrischen Bestimmungen mit Natriumnitroprussidat oder mit Kaliumferrocyanid und Ferrosulfat. Im übrigen werden zuerst die Reaktionen auf SH-Gruppen an nativen Extrakten diskutiert, so das Aufsuchen von Ausfallserscheinungen nach ihrer Blockierung, das verschiedene Vorgehen bei Vorkommen maskierter, träger oder freier SH-Gruppen und Titrimetrie bzw. Kolorimetrie von Thiolen. Weiter werden gängige Reaktionen auf bestimmte SH-Verbindungen zusammengestellt, so allein drei auf Cystein, die Jodometrie auf Glutathion und die mehr Aufwand erfordernden biologischen Reaktionen mit Blaualgen oder einem Ascomyceten-Pilz und die fermentativen Nachweise von Glutathion mit Glyoxalase oder Glutathionreduktase; S-Verbindungen in Bisulfidbindung sind durch UV-Absorption zu erfassen. Zur Vermeidung von Fehlmessungen sind Kontrollversuche und zur Vermeidung des Verlustes niedrigmolekularer, leichtlöslicher SH-Verbindungen aus Schnitten Einfrieren auf — 80° und Durchtränken mit absolutem Alkohol bei — 20° erforderlich. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Fischl, J. (Chem. Lab., „Assaf Harofe" Government Hosp., Crifin, Israel). **Routine-Mikrobestimmung von Eisen in Hämoglobin.** (Clin. Chim. Acta **4**, 686–690, 1959.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Hämoglobinometrie auf der Grundlage einer Mikro-Eisenbestimmung. Ihre Vorzüge sind: Zuverlässigkeit, leichte Durchführbarkeit und Eignung für Routineuntersuchungen, ebenso zur Standardisierung anderer Methoden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hommes, F. A. (Dept. of physiol. Chem., Univ., Nijmegen, Niederlande). **Neue Methoden zur quantitativen Bestimmung von Haptoglobin.** (Clin. Chim. Acta **4**, 707–709, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur quantitativen Bestimmung von Haptoglobin. Bei dieser werden Hämoglobin und der Haptoglobin-Hämoglobin-Komplex elektrophoretisch getrennt, dann die Peroxydaseaktivität des letzteren spektralphotometrisch ermittelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kahán, A. (Clinic of Ophthalmology, Univ. Med. School, Szeged, Ungarn). **Kontrastfärbung und quantitative Bestimmung der Mucopolysaccharide auf Filtrierpapier mittels kolloiden Eisens.** (Stain Technol. **34**, 249–256, 1959.)

Die mit Preußischblau gefärbten Mucopolysaccharidflecken kontrastieren weit stärker gegen den Hintergrund der Papierchromatogramme, wenn die mit saurer kolloider Eisenlösung in 60%igem Alkohol gefärbten Papierstreifen mit Thioglykolsäure differenziert werden. 3wertiges Eisen vom Papiergrunde wird dann reduziert und durch die sauren und sulfatierten Mucopolysaccharide adsorbiert und als Ferroammoniumthioglykolat niedergeschlagen. Die Färbung verschiedener Depolymerisationsprodukte des Hyaluronats wird kaum von Kettenlängen beeinflußt. Quantitative Bestimmungen des Mucopolysaccharidgehaltes werden durch Elution des Ferrocyanids mit heißer NaOH und Messen der Preußischblau-Konzentration der Extrakte nach Entwickeln auf Acidifikation und $FeCl_3$-Zusatz bewerkstelligt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Myers, B. J. (Dunedin, Neu-Seeland). **Eine Halbmikromethode hoher Genauigkeit zur Bestimmung von Schwefel in Wolle.** (J. Text. Inst., Trans. **50**, T 494–T 503, 1959.)

In 0,2 g Wolle kann Schwefel mit einer Standardabweichung von nur 0,003% ermittelt werden, Benutzt wird eine Naßveraschung mittels einer Mischung von Salpetersäure und Perchlorsäure mit anschließender Fällung als Bariumsulfat. Diskutiert wird der Einfluß der einzelnen Agenzien (einschließlich des Oxydationskatalysators Kaliumdichromat) und ihrer Mengenverhältnisse auf die Genauigkeit des Analysenergebnisses.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rieder, H. P. (Forsch.-Lab. d. Psychiatrischen Univ.-Klin. d. Neurol. Univ.-Poliklin., Basel, Schweiz). **Verbesserungen zur Methode der Eiweißbestimmung mittels Cu (II) und Phenolreagens nach Folin-Cocalteu.** (Clin. Chim. Acta **4**, 733–740, 1959.)

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Genauigkeit der Proteinbestimmungen nach der „*Folin*-Kupfer-Methode" wurde untersucht. Verschiedene Fehlerquellen und deren Vermeidung werden besprochen. Es gelang, ein zeitlich abgekürztes Verfahren zu entwickeln, dessen Genauigkeit derjenigen der Originalmethode entspricht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rush, H. R. (Fort Lee, Va., USA). **Eine Anwendung der Methode der aufeinanderfolgenden Prüfungen (sequential type analysis).** (Text. Res. J. **29**, 628–631, 1959.)

An Hand von Beispielen (Tragversuche) wird ein mathematisches Verfahren beschrieben, welches zu entscheiden gestattet, ob nach einer gewissen Zeit, d. h. nach Ablauf einer gewissen Anzahl von Zyklen einer Behandlungsweise, signifikante Unterschiede erzielt worden sind bzw. ob eine Versuchsreihe vorzeitig mit oder ohne Erfolg abgebrochen werden kann bzw. muß. (Siehe *A. Wald*, „Sequential Analysis", Wiley, New York (1947) und *A. Wald*, „Sequential Tests of Statistical Hypotheses". Ann. Math. Statistics **16**, 1945).

A. Sippel (Freiburg. i Br.)

Schlüssel, H. (Med. Univ.-Klin. Köln). **Die Verwendung von radioaktivem Schwefel bei der Analyse der Proteinresorption in den Därmen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 748–751, 1959.)

Hefeprotein wird bei Ratten im Zwölffinger- und im Dünndarm (nach rektaler Verabreichung im Grimmdarm) resorbiert. Das Auftreten von Darmsekretion zeigt die wesentliche Rolle der Darmwand für den Proteinstoffwechsel. Die dazu benötigten Aminosäuren werden aus dem Blut entnommen und direkt aus dem Darminhalt. In einer isolierten Dünndarmschleife (Hund, Kaninchen) konnte die Bildung von Serumprotein nicht nachgewiesen werden.

E. Ühlein (Frankfrut a. M.)

Whitehead, J. K. u. *D. Beale* (Brit. Empire Cancer Campaign Radiochem. Lab., Dept. of Physics Appl. to Med., Middlesex Hosp., London, Großbritannien). **Bestimmung des Thyroxinspiegels im menschlichen Serum durch eine Methode der doppelten Isotopen-Verdünnung.** (Clin. Chim. Acta **4**, 710–720, 1959.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung des Thyroxingehalts des Blutes durch eine Methode der doppelten Isotopenverdünnung unter Verwendung von mit Tritium markiertem Essigsäureanhydrid als radioaktivem Reagens, zusammen mit ^{131}J-markiertem freien Thyroxin oder ^{14}C-markiertem N-Acetylthyroxin als Isotopenträgern. Auf diesem Wege läßt sich das im Serum auftretende Hormon mit einer Genauigkeit von 2 bis 3% bestimmen. Die Analysenergebnisse an 32 Proben von Seren aus Personen mit verschiedenen Graden an Schilddrüsenaktivität zeigen, daß die Thyroxinniveaus ziemlich genau den allgemein bekannten Verlauf der Schilddrüsenaktivität wiedergeben, wonach erhöhte Schilddrüsenfunktion einen hohen Thyroxingehalt des Serums bedingt. Das Verhältnis zwischen Thyroxin-Jod und proteingebundenem Jod zeigte eine deutliche Tendenz zur Steigerung mit zunehmender Schilddrüsenfunktion.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Alzner, B. G. u. *K. C. Frisch* (Wyandotte Chem. Corp., Wyandotte, Mich., USA). **Der Einfluß von Katalysatoren auf die Eigenschaften von Urethan-Schaumstoffen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 715–716, 1959.)

Physikalische Eigenschaften und Bildungscharakteristiken von flexiblen Polyäther-diisocyanat-Schaumstoffen, die mit Hilfe von sehr verschiedenen Katalysatoren hergestellt wurden, werden untersucht. Als Katalysatoren wurden N,N′-Bis(2-hydroxypropyl)-2-methylpiperazin, N-(2-Hydroxypropyl)-dimethylmorpholin und N,N′-Diäthyl-2-methylpiperazin sowie drei kommerzielle Katalysatoren verwendet. Bei zunehmender Katalysatorkonzentration wächst die Komprimierbarkeit der Schaumstoffe an, während die Werte anderer Eigenschaften, abgesehen von der Elongation völlig ausgehärteter Produkte, herabgesetzt werden: Schaumbildungszeit, Wärmeentwicklung, p_H-Wert und Basenbildungsgeschwindigkeit nehmen ab. Die Reihenfolge der Katalysatoren nach steigender Aktivität ist N-(2-Hydroxypropyl)-dimethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N,N′-Bis(2-hydroxypropyl)-2-methylpiperazin, N,N′-Diäthyl-2-methylpiperazin, Dimethyläthanolamin, Triäthylamin.

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Katalysatorkonzentration in einem Prä-Polymer-System beschrieben und eine einfache Gleichung zu ihrer Berechnung abgeleitet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hoff, E. A. W., P. L. Clegg u. *K. Sherrard-Smith* (Imperial Chemical Industries, Ltd., Plastics Division, Welwyn Garden City, Großbritannien). **Das Kriechverhalten von Polyäthylen niederer Dichte.** (Brit. Plastics **31**, 384–389, 1958.)

In Versuchen bis zu 18 Monaten Dauer wurde das Kriechen von Polyäthylenfäden und -rohren unter Zugeinwirkung gemessen. Die verwendeten Apparaturen werden beschrieben. Die Abhängigkeit des Kriechens von der thermischen Vorgeschichte, dem Kristallisationsgrad und von dem Gehalt des Polyäthylens an Ruß wird aufgezeigt. Aus dem Kriechverhalten bei höherer Temperatur und kurzen Zeiten kann man auf den gleichen Vorgang bei niederer Temperatur und Zeiten bis zu 20 Jahren extrapolieren. *H. Schaper* (Hannover)

Mackay, D. u. *P. Meares* (Chem. Dept., Old Aberdeen, Großbritannien). **Die elektrische Leitfähigkeit und die elektroosmotische Permeabilität eines Kationenaustauscherharzes.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1221–1238, 1959.)

Zahlreiche Unregelmäßigkeiten in thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen werden einer unregelmäßigen Verteilung der Gegenionen zugeschrieben. Eine annähernde Auskunft über diese Verteilung sollte aus einigen elektrokinetischen Eigenschaften der Austauscher abgeleitet werden können. Deshalb wurden die elektrische Leitfähigkeit und Elektroosmose an Kationenaustauschern studiert und mit früheren Daten der Selbstdiffusionskoeffizienten verglichen. Eine detaillierte Anwendung der irreversiblen Thermodynamik der Membranphänomene war bei einer definierten Temperatur und Konzentration möglich und konnte auf andere Konzentrationen ausgedehnt werden. Während bei niedrigen Beladungen des Austauschers die Wechselwirkung zwischen den aktiven Gegenionen und der Matrix von Bedeutung sind, werden sie bei höheren Konzentrationen vernachlässigbar. Bei Untersuchung der elektroosmotischen Permeabilität des Harzes wird festgestellt, daß nicht das Wechselspiel Assoziation-unvollständige Dissoziation für die Ionenverteilung maßgebend ist, sondern elektrostatische Wechselwirkungen. Auch heteroionische Harze werden besprochen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Meares, P. u. *H. H. Ussing* (Dept. of Biol. Isotope Res., Univ., Købnhavn, Dänemark). **Der Fluß von Natrium- und Chloridionen durch eine Kationenaustauschermembran. 1. Einfluß des Konzentrationsgradienten.** (Trans. Far. Soc. **55**, 142 bis 155, 1959.)

Die Entwicklung einer Gleichung, mit deren Hilfe man aus dem Durchflußverhältnis unterscheiden kann zwischen aktivem und passivem Transport, wird besprochen. Besonders betont wird die Bedeutung eines Ausdruckes für die einzelnen Durchgänge aller diffusionsfähigen Stoffe. Ein experimenteller Test der Gleichung für eine Kationenaustauschermembran mit definierten Eigenschaften wird beschrieben. In diesem Test wurden die Durchflußverhältnisse unter Verwendung radioaktiver Tracer für Na- und Chloridionen bei ver-

schiedenen Konzentrationen untersucht. Messungen des Membranpotentials und des transportierten Lösungsvolumens ergaben die Übereinstimmung zwischen theoretisch vorausgesagten und beobachteten Ergebnissen. Es wurde bewiesen, daß das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten in der Gleichung nicht erforderlich ist. Die bereits bekannte Diffusionstheorie für Kationenaustauscher wird auf die Membranpotentiale ausgedehnt. Während die aus der Gleichung erhaltenen Werte Abweichungen bis zu 9% für den Durchfluß ergeben, stimmen die Membranpotentiale auf $\pm$ 1 mV überein. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Barlow, F. W. u. *R. W. Cretney* (Thermatomic Carbon Company, Sterlington, La., USA). **Auswirkungen des Rußgehaltes im Gummi auf seinen Gebrauchswert bei tiefen Temperaturen.** (Rubber Age **85**, 82–87, 1959.)

Bei Elongationen von 50 bis 300% wird die Beziehung zwischen Kontraktion und Temperatur für fünf verschiedene Polymere mit vier verschiedenen Gehalten an Ruß und fünf verschiedenen Rußarten ermittelt und graphisch aufgetragen.

Die Messungen wurden nach dem Kontraktionstest von *Smith, Hermonat, Haxo* und *Meyer* durchgeführt. Eine Beschreibung der Apparatur liegt vor. Es ergibt sich, daß Naturkautschuk mit einem möglichst geringen Gehalt an möglichst feinem Ruß am geeignetsten für die Verwendung bei tiefen Temperaturen ist. *H. Schaper* (Hannover)

Beach, K. C., L. F. Comper u. *V. E. Lowery* (Goodyear, Chemic. Div., Akron, O., USA). **Verarbeitbarkeit von Plioflex und Chemigum im Laboratoriums-Banbury.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 220–WT 228, 1959.)

Es wurde untersucht, welche Faktoren die aus den Leistungskurven von Banbury-Mischern entnommene Einmischzeit von Ruß in Plioflex und Chemigum beeinflussen. Die Leistungskurven für verschiedene Typen dieser Synthesekautschuke wurden unter wechselnden Bedingungen aufgenommen und analysiert. Die Ergebnisse zeigen, daß Banbury-Leistungskurven Schwankungen in den Verarbeitungseigenschaften genau angeben und zur Kontrolle der Fabrikation innerhalb der Polymerisationsanlage geeignet sind.

G. Kemme (Hannover)

Bristow, G. M. (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., England). **Die Quellung von vernetztem Kautschuk in binären Lösungsmittelgemischen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1246–1253, 1959.)

Vulkanisate aus Naturkautschuk, Butylkautschuk, Buna-S und Chloropren wurden in Benzol-Cyclohexan-Mischungen, Naturkautschukvulkanisate außerdem in verschiedenen anderen Lösungsmittelgemischen gequollen. In allen Fällen wurde die selektive Absorption für jedes Lösungsmittel durch Bestimmen der Zusammensetzung sowohl der flüssigen als auch der gequollenen Phase gemessen. Während die Meßergebnisse bei Quellung mit Benzol-Cyclohexan mit der *Flory*schen Theorie übereinstimmen, ist eine Übereinstimmung bei Gemischen von Lösungsmitteln mit mehr polarem Charakter (z. B. Benzol-Aceton, Benzol-Äthylacetat, Benzol-Nitromethan, Äthylacetat-CCl_4) nicht gegeben. *G. Kemme* (Hannover)

Ceresa, R. J. u. *W. F. Watson* (Nat. Coll. of Rubber Technol., London). **Polymerisation durch Einkneten von Monomeren in vernetzten Kautschuk.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **35**, 19–24, 1959.)

Vulkanisate von Naturkautschuk, Buna-S, Perbunan und Butylkautschuk wurden mit verschiedenen Vinylmonomeren gequollen und anschließend mastiziert. Durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln wurden das u. a. entstandene Homopolymerisat und nicht umgesetztes Monomeres entfernt. Es zeigte sich, daß der größte Teil des Polymerisats chemisch an den Kautschuk gebunden war. Die physikalischen Eigenschaften solcher Pfropfpolymerisate aus Methylmethacrylat und Kautschuk werden angegeben.

G. Kemme (Hannover)

Dolgoplosk, B. A., E. J. Tinyakova, V. N. Reĭkh, T. G. Zhuravleva u. *G. P. Belonovskaya* (Wissenschaftl. Forschungsinst. für synthetischen Kautschuk in der UdSSR). **Carboxylierter Kautschuk. 1. Synthese und Struktur.** (Kauchuk i Rezina **16**, No. 2, 11–14, 1957; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 321–327, 1959.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, der Strukturaufklärung und den Eigenschaften von Carboxylgruppen enthaltenden Kautschukpolymeren. Mittels Methacrylsäure wurden die Carboxylgruppen zu wenigen Prozenten eingeführt. Die Copolymerisation geschah in Wasseremulsion bei 5° und wurde durch ein reversibles Redoxsystem eingeleitet. Methacrylsäure reagiert sehr schnell, so daß ein homogenes Polymerisat nur durch Zugabe der Methacrylsäure während der Reaktion erhalten werden kann. Die Carboxylgruppen lassen sich mit Triazinen umsetzen, wobei Stickstoff abgespalten wird. Der jeweilige Carboxylgehalt wurde volumetrisch bestimmt und in Abhängigkeit vom Fortschritt der Polymerisation bei verschiedenen Kautschuktypen aufgetragen.

Auf 200 bis 300 Kohlenstoffatome entfällt eine Carboxylgruppe. Sie wirkt sich weder auf die IR-Analyse noch auf die Erstarrungstemperatur des Polymeren merklich aus.

Diese Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren können nun mit Oxyden 2-wertiger Metalle vulkanisiert werden und ergeben einen Kautschuk hoher Zugfestigkeit, großer Elastizität und hoher Alterungsbeständigkeit, was sonst nur bei Vulkanisaten von sehr homogenen Polymerketten der Fall ist. Mit Hilfe von Röntgenstrahlen wurden die Orientierungseffekte beim Dehnen verfolgt. Je mehr Carboxylgruppen und je mehr Metalloxyd, um so größer werden Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit des Vulkanisats und um so stärker ist der Orientierungseffekt. Nur etwa 15% der Carboxylgruppen nehmen am Aufbau des Netzwerkes teil; die freien, nicht salzartig gebundenen Carboxylgruppen beeinflussen die Orientierung nicht merklich. Es können basische und neutrale Salze auftreten. Durch sie erfolgt die Bindung zwischen den Polymerketten, zum Teil an der Oberfläche von Makropartikeln des Metalloxyds. Die intermolekulare Bindungskraft ist proportional der Kristallisationsneigung der betreffenden Salze der organischen Säuren. Der Orientierungseffekt beim Dehnen erklärt sich durch die Ausrichtung der Salzkristalle.

Es werden stabile und labile Bindungen unterschieden. Die salzartigen Bindungen an der Oberfläche des kristallisierten Metalloxyds werden als labile bezeichnet, die im Kautschuk löslichen neutralen Salze stellen die stabilen Bindungen dar.

Einem bestimmten reversiblen Gleichgewicht von stabilen und labilen Bindungen entspricht ein Optimum der mechanischen Eigenschaften.

H. Schaper (Hannover)

Elliott, D. J. u. *W. F. Watson* (Res. Ass. Brit. Rubber Manufact., Shawbury, Shropshire, Großbritannien). **Gießfähige, polymerisierbare Mischungen aus abgebautem Kautschuk und Monomeren.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **35**, 62–72, 1959.)

Bei hoher Temperatur mit Mastikationsmitteln stark abgebauter Naturkautschuk wurde mit Styrol, verschiedenen Peroxyden sowie Laurylmercaptan zu einer bei Zimmertemperatur gießfähigen Mischung verrührt. Bei der Polymerisation dieser Mischung in Formen wurde bei gleichzeitig erfolgender Vernetzung (Vulkanisation) Styrol auf den Kautschuk aufgepfropft. Durch die Pfropfung sind die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate gegenüber denen entsprechender styrolfreier Vulkanisate erheblich verbessert. Wechsel des Monomeren sowie Zugabe von Weichmachern oder Füllstoffen verändert die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate in weiten Grenzen.

G. Kemme (Hannover)

Feldsteĭn, M., P. Orlovsky u. *B. Dogadkin* (Forschungsinst. d. Reifen.-Ind., Moskau, USSR.) **Metalloxyde als Vulkanisationsaktivatoren beim Buna.** (Žhurnal Prikladnoĭ Khimiĭ **30**, 917–926, 1957. Vgl. J. Appl. Chem. (USSR) **30**, 966–974, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 164–173, 1959.) Die aktivierende (beschleunigende) Wirkung einiger Metalloxyde (CaO, MgO, ZnO u. $Ca(OH)_2$) auf die Vulkanisation von Buna verschiedener Herstellung wurde untersucht. Bei der Thiuramvulkanisation war unabhängig vom verwendeten Buna nur ZnO als Aktivator wirksam. Dagegen wurde die Schwefel-Vulkanisation bei Anwesenheit von Beschleunigern des Thiazol- und Sulfenamid-Typus von allen untersuchten Oxyden aktiviert, sofern das Buna möglichst alkalifrei war. Enthielt Buna jedoch von der Polymerisation her Alkali, war ein Zusatz von Metalloxyden zur Aktivierung der Vulkanisation nicht erforderlich. Speziell die Anwesenheit von ZnO verzögerte sogar die mit Thiazol oder Sulfenamid beschleunigte Schwefel-Vulkanisation recht erheblich, wenn Buna mit hohem Alkaligehalt ($> 0{,}2\%$) verwandt wurde.

G. Kemme (Hannover)

Forbes, W. G. u. *L. A. McLeod* (Polymer Corp. Ltd., Sarnia, Canada). **Die Abhängigkeit der Haftfestigkeit Polymerer von deren molekularen Eigenschaften.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **34**, 154–174, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 48–66, 1959.)

Die Haftfestigkeit verschiedener Polymerer wurde nach einem neuen Verfahren gemessen und ihre Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Faktoren untersucht. Während die Haftfestigkeit von unvulkanisiertem Naturkautschuk in weiten Grenzen vom Molekulargewicht, von der Molekulargewichtsverteilung, von der Zerreißfestigkeit und vom Gelgehalt unabhängig ist, zeigen synthetische Polyisoprene und Butadien-Mischpolymerisate eine Abhängigkeit der Haftfestigkeit von den angegebenen Größen sowie insbesondere von der Art des Katalysators und des Polymerisationsverfahrens. Die Ergebnisse wurden zu den unterschiedlichen Molekularstrukturen (1,2- und 1,4-Addition sowie cis- und trans-Konfiguration) in Beziehung gesetzt. – An mit Öl gestrecktem Buna-S zeigte sich, daß eine Beziehung zwischen der Haftfestigkeit und der Scherviskosität des Polymerisates besteht. Wie eine anschließende Untersuchung an sechs verschiedenen Polymerisaten ergab, ist die Scherviskosität allgemein die beste Kontrolle für die Haftfestigkeit, da alle aufgeführten Einflüsse eingehen. Die Haftfestigkeit zwischen zwei verschiedenen Polymerisaten wird von der Differenz der Kohäsionsenergien bestimmt.

G. Kemme (Hannover)

Mason, P. (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., England). **Über schnell wachsende Risse in Gummi.** (J. Appl. Phys. **28**, 1146–1150, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 13–20, 1959.)

Das Rißwachstum in Gummi wurde bei definierten Randbedingungen und bei Wachstumsgeschwindigkeiten bis 30 m/sec untersucht. Die Beschaffenheit der Rißflächen konnte direkt zur zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeit in Beziehung gebracht werden. Nicht kristallisierendes Buna-S zeigte in Übereinstimmung mit Beobachtungen am Glas Rißflächen, die für das Auge glatt sind. Die Wachstumsgeschwindigkeit betrug etwa $^1/_4$ der Geschwindigkeit longitudinaler elastischer Wellen. Im Gegensatz dazu wurde am kristallisierenden Naturkautschuk ein unstetiges und langsameres Rißwachstum mit unebenen Rißflächen beobachtet. – Eine Einteilung der Festkörperrisse in drei Kategorien wird vorgeschlagen:

1. langsames Rißwachstum, verbunden mit glatten Rißflächen,
2. Wachstum mit mittleren Geschwindigkeiten und unebenen Rißflächen, verbunden mit entsprechend größerem Energieverbrauch,
3. schnelles Wachstum mit glatten Rißflächen, bei dem die Wachstumsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit der Theorie von *Mott* begrenzt wird durch die Geschwindigkeit elastischer Wellen in dem jeweiligen Material.

G. Kemme (Hannover)

Morris, R. E., R. R. James u. *F. Caggegi* (Rubber Lab., Mare Island Naval Shipyard, Vallejo, Calif., USA). **Auswirkung von γ-Strahlung auf die bleibende Druckverformung von Gummi.** (Rubber Age **85**, 243–252, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die mechanischen Eigenschaften von Gummidichtungen und Gummiverbindungen in einem radioaktiven Feld verändern. Die einzelnen Proben wurden auf 70% ihres Volumens zusammengepreßt, der Einwirkung einer γ-Strahlung ausgesetzt und danach die bleibende Druckverformung gemessen. Kautschuktyp, Vulkanisationsagens, Antioxydantien und die Strahlungsstärke wurden variiert.

Es ergibt sich, daß nach einer γ-Bestrahlung von 10^9 Röntgeneinheiten alle untersuchten Gummitypen eine bleibende Druckverformung von 96 bis 100% aufweisen und damit für mechanische Verbindungen und Dichtungen unbrauchbar werden. Gegen niedere Strahlungsdosen sind Styrolkautschuk, Acrylnitril-Butadienkautschuk und Polyurethankautschuk am widerstandsfähigsten. Eine geringe Verbesserung kann durch Zusatz von Antioxydantien erreicht werden. Die bleibende Verformung wird hervorgerufen durch den Bruch von Hauptvalenzen in den gepreßten Polymerketten und durch Ausbildung neuer Querverbindungen zwischen den Ketten oder Kettenresten.

H. Schaper (Hannover)

Ossefort, Z. T. (U.S. Army, Rock Island Arsenal, Rock Island, Ill., USA). **Einfluß der Beschleunigerrückstände auf die Alterungsfestigkeit von Vulkanisaten.** (Rubber World **140**, 69–76, 1959.)

Die Alterungsbeständigkeit von Elastomer-Vulkanisaten wurde an vier, nach verschiedenen Mechanismen verlaufenden, Vulkanisationssystemen sowohl bei An- als auch bei Abwesenheit von Alterungsschutzmitteln untersucht: 1. mit N-Cyclohexyl-2-Benzothiazolyl-Sulfenamid beschleunigte Schwefelvulkanisation, 2. Vulkanisation mit Dicyclopentamethylenthiuramtetrasulfid bzw. mit Tetramethylthiuramdisulfid, 3. Vulk. mit Dicumylperoxyd, 4. Vulk. mit γ-Strahlen.

Die Vulkanisate wurden a) unverändert, b) nach Entfernung aller niedermolekularen Reaktionsprodukte durch Acetonextraktion und c) nach erneuter Imprägnierung mit Antioxydantien gealtert. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Alterungsbeständigkeit aller Vulkanisate wesentlich von Antioxydantien und Beschleunigerrückständen bestimmt und nur in geringem Maße von der Struktur des Netzwerkes beeinflußt wird. Ein besonders wirksames Alterungsschutzmittel ist das bei der Thiuramvulkanisation bei Anwesenheit von ZnO entstehende Zinkdithiocarbamidat. Mit Dicumylperoxyd hergestellte Vulkanisate enthalten Peroxydreste, und bei der Vulkanisation mit γ-Strahlen an der Luft entstehen Peroxyde, die in beiden Fällen die Alterung beschleunigen.

G. Kemme (Hannover)

Rümmelin, J. (Hamburg). **Kontinuierliche Vulkanisation von Spritzmischungen nach der Du-Pont-LCM-Methode.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 160–WT 164, 1959.)

Nach der LCM (Liquid Curing Medium)-Methode werden Spritzartikel nach dem Austritt aus der Spritzmaschine durch einen mit einer organischen oder anorganischen Flüssigkeit gefüllten Tank gezogen, der auf 200–315° erhitzt ist. Unter diesen Bedingungen dauert die Vulkanisation nur wenige Sekunden. Da das Heizmedium den Spritzartikel umschließt und vor Luftzutritt schützt, wird die Oxydation auf ein Mindestmaß beschränkt. Das Verfahren, dessen technische Einzelheiten erläutert werden, läßt Spritzgeschwindigkeiten von etwa 4,5–7 m/min zu. Bisher wurden vor allem Neoprenmischungen verarbeitet, deren Aufbau dem Verfahren angepaßt werden muß. Auch der Misch- und Spritztechnik muß besondere Beachtung geschenkt werden, damit vorzeitige Anvulkanisation und Porosität vermieden werden. Das Verfahren kann auch zur Herstellung von Neoprenartikeln mit Zellstruktur angewandt werden.

A. Giller (Wiesbaden)

Scheele, W. u. *W. Kedetzky* (Kautschukinstitut a. d. TH Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 26. Die Vulkanisation von Naturkautschuk und synthetischen Kautschuken durch Schwefel in Anwesenheit organischer Basen (II).** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 205–WT 211, 1959.)

Die Kinetik der Schwefelabnahme wurde bei der mit Diphenylguanidin (DPG) beschleunigten Schwefelvulkanisation von Perbunan N 2818 bei verschiedenen Temperaturen und wechselnden Mischungsverhältnissen untersucht. Es zeigte sich, daß die Schwefelkonzentration, unabhängig von der Temperatur und den Anfangskonzentrationen der Reaktanden, immer nach dem Zeitgesetz 0,8ter Ordnung abnimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 28 kcal. Die Reaktionsordnung im Hinblick auf die Konzentration der Reaktanden (true order) ist nicht nur von der Ordnung im Hinblick auf die Zeit ($n = 0{,}8$) verschieden, wie es bei einer Autokatalyse zu erwarten wäre, sondern auch noch von den Anfangskonzentrationen des DPG und des Schwefels abhängig. Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Schwefelabnahme von der Anfangskonzentration des DPG bzw. des Schwefels kann nicht durch ein geschlossenes Potenzgesetz beschrieben werden, vielmehr steigt die Geschwindigkeit zunächst mit der Konzentration stark an und wird schließlich von der Konzentration beider Reaktanden unabhängig. Verff. versuchen diese Diskrepanz zwischen der Ordnung im Hinblick auf Zeit und Konzentration durch die Annahme einer Zwischenstoffkatalyse zu deuten.

G. Kemme (Hannover)

Tinyakova, E. I., B. A. Dolgoplosk u. *V. N. Reikh* (Inst. für makromolekulare Verbindungen der Akad. der Wissensch. der UdSSR). **Start von Radikalreaktionen durch Redoxsysteme. 6. Methoden zur Auslösung eines oxydativen Abbaus von Polymeren durch molekularen Sauerstoff.** (Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1957, No. 9, 1111–1121; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 231 bis 243, 1959.)

Der Mechanismus verschiedener Redoxsysteme, bestehend aus reduzierender organischer Substanz, Eisensalz und Sauerstoff, wird untersucht. Es ergibt sich, daß solche Systeme in Kohlenwasserstofflösung bei niederer Temperatur sehr wirkungsvolle Radikale erzeugen. Diese können für die Auslösung einer Kettenreaktion zum oxydativen Abbau von Polymeren genutzt werden, wenn Sauerstoff zugegen ist. Bei Abwesenheit von Sauerstoff lösen die gleichen Gemische Kettenaufbaureaktionen aus.

Als Maß für den Grad des Abbaus diente die Viskosität der Lösung, gemessen durch die Kapillarausflußzeit. Als Reduktionsmittel wurden Phenyl-2-naphthylamin, Hydrazobenzol, Phenylhydrazin, Diäthyldihydroxymaleat, Benzoin, Di-tert-butylhydrochinon und Sulfhydrylverbindungen, als Eisensalze Eisen(III)-naphthenate verwendet.

Die Kinetik des Zerfalls der Polymeren und der Oxydation der organischen Stoffe bei verschiedenen Eisensalzkonzentrationen wurde gemessen und aufgetragen. Die Bildung von H_2O_2 wurde titrimetrisch verfolgt. Der Abbau von Polymeren durch H_2O_2 und seine Kinetik war einleitend untersucht worden. Die beim Zerfall des H_2O_2 auftretenden freien Radikale können einen Abbau einleiten. Der Mechanismus des Abbausystems dürfte also über H_2O_2 als Zwischenstufe zu erklären sein. Bei einigen organischen Stoffen geht die Reaktion nicht ohne Anwesenheit von Fe-Salzen vor sich. Die Bildung der Radikale soll dann über einen Eisenoxydkomplex erfolgen. Der Abbau des Polymeren wird durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms eingeleitet.

H. Schaper (Hannover)

Tkáč, A. u. *V. Kellö* (Slowak. Hochsch. f. Technologie, Abt. Physikal. Chem. d. Makromol., Bratislava (Preßburg), ČSR). **Die mittlere Lebensdauer freier Radikale in Naturkautschuk.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1211–1220, 1959.)

Filme von 20–30 μ Dicke aus gereinigtem und ungereinigtem Naturkautschuk wurden in einem

inerten Gas unter Druck auf 130–150° erhitzt. Anschließend wurden diese Filme gleichzeitig mit nicht-vorbehandelten Proben bei 130° einer Oxydation durch Luft unterworfen. Der Oxydationsvorgang wurde spektrometrisch (IR) durch Bestimmen der Gehalte an Carbonyl- und Hydroxylgruppen verfolgt. Die Auswertung der Ergebnisse läßt erkennen, daß sich beim Erhitzen in inerter Atmosphäre Radikale bilden. Relativ langlebige Radikale entstehen dabei im ungereinigten Kautschuk, der noch natürliche Antioxydantien enthält. Radikale und Antioxydantien sollen nach Ansicht der Verff. Radikalkomplexe bilden, die in inerter Atmosphäre stabil und auch in einer Sauerstoffatmosphäre noch langlebig sind. In gereinigtem Naturkautschuk führt die Wärmebehandlung zur Bildung kurzlebiger Radikale, die schon in inerter Atmosphäre unter Aufrichtung von Vernetzungsstellen miteinander reagieren.

G. Kemme (Hannover)

Tucker, H. (The B. F. Goodrich Res. Center, Brecksville, Ohio, USA). **Die Reaktion zwischen Ozon und Kautschuk.** (ASTM Spezial Technical Publication No. 229, 1958; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 269–277, 1959.)

Die Einwirkung von Ozon auf Kautschukproben großer Oberfläche sowohl im gespannten wie im entspannten Zustand wird quantitativ verfolgt. Eine Skizze der verwendeten Apparatur ist gegeben. Auch im entspannten Zustand der Proben ist die anfängliche Geschwindigkeit der Adsorption sehr hoch. Die Doppelbindungen an der Oberfläche sättigen sich ab; jedoch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlaufe der Umsetzung ab. Im feuchten Zustande dagegen bleibt sie konstant. Dies läßt sich durch bessere Löslichkeit des Ozons in der gequollenen Oberfläche erklären. Dehnt man die Proben, so wird mehr Ozon aufgenommen. Bei größeren Dehnungsbeträgen als 20% bleibt die jeweils adsorbierte Ozonmenge konstant. Wachs auf der Oberfläche der Proben vermindert die Adsorption. Die Reaktionsprodukte der Oberfläche wurden mit Aceton extrahiert und einer IR-Analyse unterworfen. Es konnten Carbonyl- und Carboxylendgruppen festgestellt werden.

Die Entstehung der Risse an der Oberfläche der gedehnten Kautschukproben erklärt sich durch eine Änderung der Gummistruktur. Die Doppelbindungen des ungesättigten Elastomers an der Oberfläche sind abgesättigt worden. Damit sind Änderungen der mechanischen Eigenschaften verbunden. Die äußerste Dehnbarkeit wird kleiner, was zum leichteren Reißen der Oberfläche führt. Analog entstehen bei der Dehnung von oberflächlich nachgehärteten Gummiproben Risse auf der Oberfläche.

H. Schaper (Hannover)

Wood, L. A. (Nat. Bureau of Stand., Washington, USA). **Spannung-Dehnung-Beziehung bei ungefüllten Vulkanisaten.** (J. Res. Nat. Bureau of Stand. **60**, 193–199, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 1–12,1959.)

Verf. prüft an Hand der Meßergebnisse verschiedener Autoren die empirische Beziehung von *Martin, Roth* und *Stiehler*

$$F = M\,(L^{-1} - L^{-2}) \exp A\,(L - L^{-1})\,.$$

In dieser Gleichung ist F die Spannung, L das Längenverhältnis der gedehnten zur ungedehnten Probe, M der Elastizitätsmodul und A eine Konstante. Es zeigt sich, daß diese Gleichung von $L = 0{,}5$ bis $L = 3{,}5$ – d. h. sowohl bei Druck als auch bei Zug – ohne Einschränkung gültig ist, während andere Gleichungen nur für begrenzte Bereiche gelten. Verschiedene Gleichungen für Spannung-Dehnung-Beziehungen werden diskutiert, und es ergibt sich eindeutig, daß der Elastizitätsmodul am genauesten nach der Gleichung von *Martin, Roth* und *Stiehler* bestimmt wird.

G. Kemme (Hannover)

Woods, D. E. u. *J. E. Roberts* (Minist. für Versorgung, Fort Halstead, Kent, Großbritannien). **Schnelle Kaltvulkanisation von Gummilösungen.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **35**, 1–9, 1959.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, bei der Kaltvulkanisation in Lösung genaue Vulkanisationszeiten zu messen. Naturkautschuk und Buna-S wurden in benzolischer Lösung in Gegenwart verschiedener Beschleuniger mit S_2Cl_2 bzw. SCl_2 in Zeiten von $^1/_{10}$ bis zu wenigen Sekunden vulkanisiert. Als schnellstes Beschleunigersystem erwies sich eine Mischung aus Zinkisopropylxanthat und Zinkdiäthyldithiocarbamidat.

G. Kemme (Hannover)

Yakubchik, A. I., N. G. Kasatkina, G. I. Demidova u. *G. B. Fedorova* (Staatsuniv. Leningrad, UdSSR). **Oxydativer Abbau von ozonisiertem Butadienkautschuk** (Zhurnal Obshcheĭ Khimiĭ **27**, 1195–1201, 1957; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 288–294, 1959.)

Die Oxydation des Ozonids wurde mit Acetylperoxyd durchgeführt. Unter den Reaktionsprodukten konnten Lävulinsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, 1,2,4,-Butantricarbonsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure und 1,*x*,*y*,6-Hexantetracarbonsäure nachgewiesen werden. Die Trennung der Säuren wurde auf chromatographischem Wege durchgeführt.

Lävulinsäure kann durch Isomerisierung von 1,4-1,2-1,4-Ketten der Kautschukmoleküle und durch partielle Decarboxylierung von β-Ketoadipinsäure entstehen oder über die Umlagerung mit Ameisensäureperoxyd in Gegenwart von Acetylperoxyd. 1,2,3-Propantricarbonsäure wird wahrscheinlich aus 1,4-1,4-Ketten, die an der α-Methylengruppe verzweigt sind, oder aus 1,4-1,2-1,4-Ketten, in denen die Doppelbindungen entsprechende Umlagerungen erlitten haben, gebildet. 1,2,3-Propantricarbonsäure befand sich auch bei milden Abbaubedingungen unter den Reaktionsprodukten.

Bei Verwendung von Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel wiesen die Verfasser Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure und 1,*x*,*y*,6-Hexantetracarbonsäuren nach.

Essigsäure kann aus 1,4-1,4-Gruppierungen des Kautschukmoleküls, das an der α-Methylengruppe verzweigt ist, entstehen oder aus isomerisierten 1,4-1,2-1,4-Gruppierungen.

H. Schaper (Hannover)

Yakubchik, A. J., N. G. Kasatkina u. *T. E. Pavlovskaya* (Staatsuniv. Leningrad, UdSSR). **Die Ozonisation ungesättigter Verbindungen. III. Die Anlagerung von Ozon an die inneren und endständigen Doppelbindungen des Butadienkautschuks.** (Zhurnal Obshcheĭ Khimiĭ **27**, 1487–1489, 1957; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 284–287, 1959.)

Die Kinetik der Ozonabsorption des Butadienkautschuks weist keine Sprünge auf. Natrium-Butadienkautschuk wurde zu 25, 50, 75 und 100%

ozonisiert und anschließend hydrolysiert. Aus der Menge an Formaldehyd und Ameisensäure konnte die Ozonmenge berechnet werden, die mit den endständigen Doppelbindungen reagiert hatte. Es ergibt sich, daß letztere schneller ozonisiert werden als die Doppelbindungen im Innern der Moleküle. Allerdings ist diese Bevorzugung nicht streng.

H. Schaper (Hannover)

Zuev, Yu. S. u. *S. I. Pravednikova* (Wissenschaftl. Forschungsinst. d. Kautschukind., UdSSR). **Die Auswirkung des Dehnungsgrades auf das Cracken von Kautschuk durch Ozon.** (Doklady Akad. Nauk SSSR **116**, 813–816 ,1957; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 278–283, 1959.)

Anlaß zu der vorliegenden Arbeit waren die sich widersprechenden Daten der Literatur über die kritische Elongation, bei der die zerstörende Wirkung des Ozons am stärksten ist.

Die Rißbildung wurde an Hand der nachlassenden Spannung der Proben verfolgt. Bei allen Kautschukarten wird bei steigender Elongation die Zeitspanne bis zur Rißbildung schließlich Null. Sie hat ein Minimum im Gebiet der kritischen Elongation und ein Maximum bei hohen Dehnungsgraden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Risse geht durch ein Maximum bei der kritischen Elongation und sinkt dann wieder ab. Je größer die Zugfestigkeit eines Kautschuks ist, um so stärker wird sein Widerstand gegen den Angriff durch Ozon. Dieser Einfluß rührt offensichtlich daher, daß die Rißbildung chemische und mechanische Ursachen hat. Elastizitätsmodul und Spannung müssen sich zwangsläufig auswirken.

Analog dem Ozonangriff verläuft die mechanische Zerreißprobe von Kautschuk, wenn dieser einer wiederholten Dehnung unterworfen wird. Die Zeit vor der Rißbildung als Funktion der Elongation geht ebenfalls durch ein Minimum.

Der Ozonabbau von gedehntem Kautschuk ist ein Prozeß analog dem der statischen Ermüdung. Ihre Geschwindigkeiten unterscheiden sich aber um mehrere Größenordnungen. Im Prinzip kann hieraus eine Methode zur schnellen Bestimmung der statischen Ermüdung von Kautschuk abgeleitet werden.

H. Schaper (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Cumberbirch, R. J. E. (Didsbury, Manchester, Großbritannien). **Der Polymerisationsgrad und seine Verteilung in Zellulosekunstseiden. 9. Der Einfluß der Polymerisationsgradverteilung auf die mechanischen Eigenschaften von Einzelfäden (Monofils).** (J. Text. Inst., Trans. **50**, T 528–T 547, 1959.)

Während bei (desacetylierten) Fäden aus Zelluloseacetatfraktionen eine klare Beziehung zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad besteht, sowohl wenn Fäden gleichen Verstreckungsgrades wie auch wenn solche gleicher Doppelbrechung oder auch isotrope Fäden jeweils untereinander verglichen werden, bestehen bei Fäden aus gemischten Fraktionen nur lockere Beziehungen zwischen beiden Größen, insbesondere, wenn Fäden gleicher Doppelbrechung miteinander verglichen werden, und zwar sowohl, wenn das Zahlenmittel, wie auch wenn das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades zugrundegelegt wird. Das Zahlenmaterial ist außerordentlich ausführlich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Daruwalla, E. H. u. *R. H. Mehra* (Bombay, Indien). **Studien über die Adsorption von Arylamiden der 2-Oxy-3-Naphthoësäure und verwandter Verbindungen an Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **29**, 595–610, 1959.)

Untersucht wurde der Einfluß der Konzentrationen von Natriumhydroxyd, Natriumchlorid und der verschiedenen Arylamide sowie der Einfluß der Substrate und der Temperatur. Die ursprünglich von den Hydroxylgruppen der Zellulose aufgenommene NaOH wird anscheinend von den Arylamiden verdrängt. Die thermodynamische Berechnung der Affinitäten nach *Marshall* und *Peters* wird modifiziert, und für einige Arylamide werden auch Adsorptionswärmen und Entropieänderungen berechnet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kato, K. (Otsu, Japan). **Anfärbung mit Procion-Farbstoffen zur Unterscheidung von Faserkern und Fasermantel bei Viskosekunstseidefasern.** (Text. Res. J. **29**, 661–664, 1959.)

Faserschnitte werden mit einer alkalischen Lösung von Procion-Schwarz HGS angefärbt, wobei der Fasermantel schwarz wird. Das Färbeergebnis schwankt nur wenig mit kleinen Änderungen der Arbeitsbedingungen. Deutliche Unterschiede zwischen Mantel und Kern können (mikroskopisch) sichtbar gemacht werden bei normaler Viskosefaser, noch besser bei gewissen Reifencordviskosefasern, während andere Reifencordviskosefasern Vollmantelfasern zu sein scheinen; Vinylonfasern weisen im Faserkern Schwarzfärbung auf. Weniger deutliche oder keine Unterschiede werden gefunden bei Fortisan, Chemiekupferseide und Perlon. Baumwolle wird durch Mercerisieren gut anfärbbar, Perlonfaserquerschnitte werden durch UV-Bestrahlung teilweise anfärbbar. Wollfasern weisen entsprechend ihrem bilateralen Bau Unterschiede zwischen den beiden Hälften der Faserquerschnitte auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Erlich, L. V. (New York, N.Y., USA). **Fasern aus Polyolefinen und Struktur der Polymeren.** (Text. Res. J. **29**, 679–686, 1959.)

Übersicht über Herstellung, Dichte, Kristallinität, sterische Konfiguration und Schmelzpunkte der α-Olefine, den Zusammenhang zwischen Kristallinität und Modul, zwischen Molekulargewicht und Reißfestigkeit, zwischen Reißfestigkeit und Temperatur orientierter Fäden aus diesen Rohstoffen. Die textilmechanischen Eigenschaften von Fäden aus verzweigtem und unverzweigtem Polyäthylen, isotaktischem Polypropylen, Nylon und Polyvinylchlorid werden verglichen. Ferner wird ein Überblick über die Lichtbeständigkeit von ungefärbten, gefärbten und pigmenthaltigen Fäden aus Polyäthylen hoher Dichte und aus Polypropylen gegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Arthur, J. C., jr., *R. J. Demint, W. F. McSherry* u. *J. F. Jurgens* (New Orleans, La., USA). **Aufpfropfen von Acrylnitril auf Baumwolle mittels Bestrahlung.** (Text. Res. J. **29**, 759, 1959.)

Unter Benutzung wäßriger Zinkchloridlösung, die den Effekt wesentlich verstärkt, kann (bis 25%) Acrylnitril mittels Gammastrahlung aus Cobalt-60 auf Baumwollgarn aufgepfropft werden, ohne daß

Festigkeit und Bruchdehnung leiden. Die Abhängigkeit des Effektes von der Zinkchlorid- und Acrylnitril-Konzentration wird durch eine Tabelle belegt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Drummond, D. G. u. *J. O. Warwicker* (Didsbury Manchester, Großbritannien). **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung über die Einwirkung kochenden Wassers auf einige Anthrachinon-Küpenfarbstoffe.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 487 bis T 493, 1959.)

Die Anwendung kochenden Wassers hat im allgemeinen nur eine Vergrößerung der Kriställchen zur Folge; nur in einem Fall tritt eine Änderung der Kristallform ein (6,15-Dimethoxyisoviolanthron). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Esteve, R. M., jr., *G. E. Wright* u. *P. B. Mack* (Denton, Tex., USA). **Untersuchung über anorganische Salze und Oxyde als Ausrüstungsmittel für Baumwolle.** (Text. Res. J. **29**, 760, 1959.)

Hinweis auf ein Bulletin des Agricultural Research Service, in welchem zur Verbesserung der Licht- und Wetterbeständigkeit von Baumwolle Berylliumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Nickelphosphat, Mangansilikat, Manganphosphat und Manganoxyd empfohlen werden, von denen die beiden erstgenannten keine Verfärbung bewirken. Sowohl die Wetter- wie die Mikrobenbeständigkeit werden durch Kobalthydroxyd oder Kobaltmetaborat verbessert. Die Hitzebeständigkeit wird durch Bleihydroxyd, Manganoxyd und Mangansilikat erhöht, die Flammbeständigkeit durch Aluminiumhydroxyd, Bleihydroxyd oder Manganoxyd.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Harker, R. P. (Torridon, Headingley, Leeds, Großbritannien). **Einige Beobachtungen bezüglich des Mechanismus der Reinigung.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 549–T 552, 1959.)

Erwiderung auf die Einwände von *D. G. Stevenson* (J. Text. Inst. Trans. **50**, T. 548–T 549, 1959.) Einige Mißverständnisse sind anscheinend auf die absichtlich aus didaktischen Gründen und aus Raumgründen etwas vereinfachte Art der Darstellung durch den Autor entstanden. Eine Präzisierung des Begriffs der Komplexbildung wird nicht für nötig erachtet.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Patterson, D. u. *R. P. Sheldon* (Harrogate, Yorkshire, Großbritannien). **Die Färbung von Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen. Mechanismus und Kinetik des Vorgangs bei gereinigten Farbstoffen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1254–1264, 1959.)

Für die Versuche verwendet wurden die besonders gereinigten Dispersionsfarbstoffe Rot 1 (Kat.-Nr. 11110), Rot 15 (Kat.-Nr. 60710), Gelb 1 (Kat.-Nr. 10345) und Orange 5 (Kat.-Nr. 11100). Der Färbemechanismus weicht von dem bei Zelluloseacetat gefundenen deswegen ab, weil in den Fasern aus Polyäthylenterephthalat fast kein Wasser anwesend ist, auch spielen im Gegensatz zur Theorie von *Kartaschoff* feste Teilchen keine Rolle als Farbstoffüberträger. Auffallend sind die hohen Aktivierungsenergien und niedrigen Diffusionskoeffizienten, so daß die Diffusion des (einzelnen) Farbstoffmoleküls der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Die Aktivierungsenergien sind unterhalb 80° (Einfriertemperatur des Polyäthylenterephthalats) größer als oberhalb. Die Diffusionskoeffizienten nehmen in der Richtung: mäßig verstreckte Faser – hochverstreckte Faser – mäßig verstreckte und hitzefixierte Faser – ab, in der gleichen Richtung nehmen die Aktivierungsenergien und die Aktivierungsentropien zu. Für die Farbstoffaufnahme gilt, daß der Logarithmus (Farbstoffaufnahme/Farbstoffkonzentration) sich linear mit dem Logarithmus der Zeit ändert; für die Desorption gilt, daß der Farbstoffgehalt im Bad linear mit der Wurzel aus dem Logarithmus der Dauer zunimmt.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stevenson, D. G. (Aldermaston, Großbritannien). **Einige Beobachtungen bezüglich des Mechanismus der Reinigung.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 548 bis T 549, 1959.)

Verfasser kritisiert an der umfangreichen Veröffentlichung von *R. P. Harker* (J. Text. Inst. Trans. **50**, T. 189, 1959) einige Einzelheiten. Vor allem weist er darauf hin, daß Wassertröpfchen in der Ölphase auch durch Hineindiffundieren sowie durch Abscheidung bei Abkühlung entstehen können, ferner, daß *Harker* den Konzentrationseinfluß nicht genügend berücksichtigt habe und daß der Begriff des „Komplexes" nicht scharf genug definiert sei. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Wilkinson, P. R. u. *R. M. Hoffman* (Wilmington, Del. USA). **Der Einfluß des Gebrauchs und der Wäsche auf das Faltigwerden von Geweben.** (Text. Res. J. **29**, 652–660, 1959.)

Es werden der Einfluß von Druck, Zerrung, Temperatur, Feuchtigkeit und Gewebezusammensetzung auf die Faltenbildung besprochen und Vorrichtungen angegeben, mit denen man die während des Tragversuchs erfolgenden Faltenbildungen nachahmen kann. Während der Wäsche ist das Abschleudern des Wassers eine Ursache der Faltenbildung. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Conway, H. F. u. *V. E. Sohns* (Northern Utilization Res. and Develop. Div., U.S. Dept. of Agriculture, Peoria, Ill., USA). **Eine einfache elektrolytische Versuchszelle zur Darstellung von Dialdehydstärke.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 637–638, 1959.)

Die Benötigung relativ großer Mengen von Dialdehydstärke war der Anlaß zum Bau und Betrieb einer elektrolytischen Versuchszelle, die etwa 5 kg Stärke (Trockengewicht) durch elektrolytische Perjodatoxydation zu Dialdehydstärke umsetzt. Die Konstruktion der Zelle ist einfach, Inbetriebnahme, Säuberung und Auswechseln von Einzelteilen sind bequem vorzunehmen. Beim routinemäßigen Betrieb der Zelle wurde Substanz von befriedigender Reinheit erhalten.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Das Stichwort

Einführung

kennzeichnet einen Typ wissenschaftlicher Literatur, der dazu dienen will, dem vielbeschäftigten Wissenschaftler auf knappem Raum eine brauchbare Übersicht über neue wissenschaftliche Erkenntnisse und Probleme zu vermitteln. Dieser Typ ist auch für die Nachkriegsproduktion unseres Verlages typisch geworden:

● **Einführung in die Ultrarotspektroskopie**

Von Dr. W. Brügel - Ludwigshafen

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 62)

2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

● **Einführung in die Mikrowellenphysik**

Von Prof. Dr. G. Klages - Mainz

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 64)

XII, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

● **Einführung in die Halbleiterphysik**

Von Prof. Dr. H. A. Müser - Frankfurt am Main

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 68)

XVI, 237 Seiten mit 35 Abb. 1960. Brosch. DM 40,—, Ganzln. DM 43,—

● **Einführung in die Vektorrechnung**

Von Prof. Dr. H. Sirk - Wien

VIII, 128 Seiten mit 60 Abb. 1958. Ganzln. DM 16,—

● **Einführung in die Stöchiometrie**

Von Prof. Dr. P. Nylén - Stockholm und N. Wigren - Linköping

8. Auflage. Etwa XII, 220 Seiten. 1960. Kart. ca. DM 15,—

DARMSTADT

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

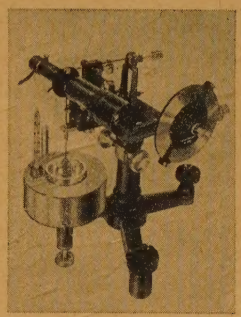
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

11Apr1960
FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany